

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)

〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 BRC00P291A	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 0 0 / 0 6 0 9 3	国際出願日 (日.月.年) 0 7 . 0 9 . 0 0	優先日 (日.月.年) 0 9 . 0 9 . 9 9
出願人 (氏名又は名称) 三菱レイヨン株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 3 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B 6/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B 6/00-6/54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案登録公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 5-11128, A (東レ株式会社), 19. 1月. 1993 (19. 01. 93) (ファミリーなし)	1-11, 1 5-20
Y	日本国実用新案登録出願3-99431号 (日本国実用新案登録出願公開5-41737号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を記録したCD-ROM (東レ株式会社), 8. 6月. 1993 (08. 06. 93), 第7頁, 第2行-第19行 (ファミリーなし)	1-11, 1 5-20
Y	JP, 63-303304, A (東レ株式会社), 9. 12月. 1	1-11, 1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 12. 00

国際調査報告の発送日

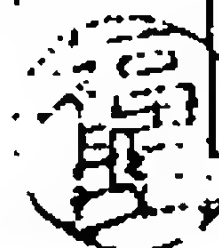
19. 12. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福田 聡



2K

9514

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	988 (09. 12. 88), 特に第1表 (ファミリーなし)	5-20
Y	WO, 99/44083, A1 (三菱レイヨン株式会社), 2. 9 月. 1999 (02. 09. 99) (ファミリーなし)	7, 9, 19 -20
Y	JP, 7-77642, A (旭化成株式会社), 20. 3月. 19 95 (20. 03. 95) (ファミリーなし)	8, 19
A	JP, 2-116807, A (東レ株式会社), 1. 5月. 199 0 (01. 05. 90) (ファミリーなし)	1-32
A	JP, 2-68503, A (東レ株式会社), 8. 3月. 1990 (08. 03. 90) (ファミリーなし)	1-32
A	JP, 62-131206, A (東レ株式会社), 13. 6月. 1 987 (13. 06. 87) (ファミリーなし)	1-32
P, X	JP, 2000-147272, A (三菱レイヨン株式会社), 2 6. 5月. 2000 (26. 05. 00) (ファミリーなし)	1-32

47
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10/070616

Applicant's or agent's file reference BRC00P291A	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/06093	International filing date (day/month/year) 07 September 2000 (07.09.00)	Priority date (day/month/year) 09 September 1999 (09.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC G02B 6/00		
Applicant MITSUBISHI RAYON CO., LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>9</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input checked="" type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 06 March 2001 (06.03.01)	Date of completion of this report 26 November 2001 (26.11.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/06093

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/JP 00/06093

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-32	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	12-14, 21-32	YES
	Claims	1-11, 15-20	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-32	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

- Document 1: JP, 5-11128, A (Toray Industries, Inc.), January 19, 1993 (19.01.93)
- Document 2: CD-ROM of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 994431/1991, (Laid-open No. 41737/1993), (Toray Industries, Inc.), June 8, 1993 (08.06.93), page 7, lines 2 to 19
- Document 3: JP, 63-303304, A (Toray Industries, Inc.), December 9, 1988 (09.12.88), especially Table 1
- Document 4: WO, 99/44083, A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), September 2, 1999 (02.09.99)
- Document 5: JP, 7-77642, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), March 20, 1995 (20.03.95)
- Document 6: JP, 2-116807, A (Toray Industries, Inc.), May 1, 1990 (01.05.90)
- Document 7: JP, 2-68503, A (Toray Industries, Inc.), March 8, 1990 (08.03.90)
- Document 8: JP, 62-131206, A (Toray Industries, Inc.), June 13, 1987 (13.06.87)

Concerning Claims 10 and 11

Document 1 discloses the feature of heat-treating non-

stretched plastic optical fibers having polymethylmetacrylate as the core material obtained by melt spinning wherein, after the fibers have been heated and stretched, they are heat-treated in a heating furnace at a temperature of 170°C with a peripheral velocity ratio between the front and rear rollers of 0.995 and a rolling velocity of 15 m/min. with an aim to imparting on the fibers stable dimensions. Since the length of the heating furnace is not explicitly disclosed, it is not possible to estimate the length of the heat-treatment period. However, it would be easy for a person skilled in the art to conceive of a furnace length of approximately 2.5 metres for a heating furnace for plastic optical fibers, as disclosed in Document 2. If such a length were adopted, the heat-treatment period would be approximately 10 seconds. Moreover, the glass transition temperature of the core material (polymethylmetacrylate) is considered to be approximately 112°C.

Therefore, it would be easy for a person skilled in the art to conceive of the heating conditions needed to fulfil the formula set forth in the present application of: $4 \leq y \leq -1.5x + 330$, $(T_{gc} - 5)^{\circ}\text{C} \leq X \leq (T_{gc} + 110)^{\circ}\text{C}$ [T_{gc} : the glass transition temperature of the core material, x : heat treating temperature ($^{\circ}\text{C}$), y : heat treating time (sec.)], in the light of the disclosures in Documents 1 and 2. (Document 3 also discloses the heat treatment of plastic optical fibers using a heat treatment temperature and a heat treatment time which fulfil the above-mentioned formula. See especially, Table I (Embodiments 2, and 6 to 13) of Document 3.)

In order that the invention disclosed in Document 1 fulfils the conditions set forth in Claim 10 of the present application, it is necessary to make the heat treating time y between 4 and 75 seconds (because $x = 170^{\circ}\text{C}$), therefore, it would suffice to set the length of

the furnace of the plastic optical fibers within the range of 1-18.75 metres and there is no credible reason why the aforementioned furnace length cannot be adopted in the invention disclosed in Document 1.

Therefore, the invention set forth in Claims 10 and 11 does not involve an inventive step in the light of Documents 1 and 2 (or Documents 1 and 3).

Concerning Claims 1 to 6 and 15 to 18

In the light of the disclosures in the description of the present application, the plastic optical fibers manufactured using the methods disclosed in Documents 1 and 2 are included in the technical range of the invention of the plastic optical fibers disclosed in Claims 1 to 6 and 15 to 18 of the present application.

The fact that it is preferable to have the lowest shrinkage rate possible when heating a plastic optical fiber is a well known problem, as discussed in Documents 3 and 6 to 8 and it would be easy for a person skilled in the art to conceive of the feature of making the temperature at which shrinkage-stress occurs as high as possible in the light of the aforementioned known problem.

Therefore, the invention set forth in Claims 1 to 6 and 15 to 18 does not involve an inventive step in the light of Documents 1 to 8.

Concerning Claims 7 to 9, 19 and 20

The method of forming a plastic optical fiber cable by covering a plastic optical fiber with a coating layer (see, in particular, Document 5 with respect to the feature concerning the selection of materials used in the coating layer) and the feature of arranging a plug at the tip are disclosed in Documents 4 and 5 and would be matters of design which a person skilled in the art could determine appropriately.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 00/06093

Therefore, the invention set forth in Claims 7 to 9, 19 and 20 does not involve an inventive step in the light of Documents 1 to 5.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/06093

VI. Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

Application No. Patent No.	Publication date (day/month/year)	Filing date (day/month/year)	Priority date (valid claim) (day/month/year)
JP 2000-147272 A [E,X]	26 May 2000 (26.05.2000)	01 September 1999 (01.09.1999)	01 September 1998 (01.09.1998)

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

Kind of non-written disclosure	Date of non-written disclosure (day/month/year)	Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Since the inventions of the plastic optical fiber or the plastic optical fiber cable set forth in Claims 1 to 9 and 15 to 20 are defined by the result which they aim to achieve (i.e. a temperature at which shrinkage-stress occurs obtained by thermomechanical measurement), the technical range of the invention defined in these claims is unclear.

Moreover, a comparison between the special technical feature of the invention as disclosed in the description and the prior art cited in the description and the prior art cited in the international search report shows that when a complex plastic optical fiber which has been melt-spun is heat treated, the heat treatment temperature and the tension are set to an appropriate level. Therefore, the invention of the plastic optical fiber or the plastic optical fiber cable set forth in Claims 1 to 9 and 15 to 20 are not fully supported by the description.

In the response to the written opinion, the applicant insists that since the temperature at which shrinkage-stress occurs defines the residual distortion that is the cause of the heat shrinkage of the POF, namely the POF structure that is a balanced molecular chain of the polymer, the special technical feature of the invention set forth in Claims 1 to 6 and 15 to 18, which is characterised by the aforementioned temperature at which shrinkage-stress occurs, is clear.

However, as the applicant admits, this invention does not characterise the POF by a conventional aforementioned temperature at which shrinkage-stress occurs, but

VIII. Certain observations on the international application

considers that the aforementioned temperature at which shrinkage-stress occurs does not fall within the common parameters in this technical field. However, it is unclear to a person skilled in the art how the POF set forth in Claims 1 to 6 and 15 to 18 can be realised merely by delimiting the temperature at which shrinkage-stress occurs. Moreover, with respect to the invention set forth in Claims 1 to 6 and 15 to 18, the description merely gives a method for realising the invention and the embodied form using a means for setting the heat treatment temperature and the tension to an appropriate level and it is not possible to consider that the scope of the invention or the technical scope are fully explained in the description.

Therefore, the technical features of the invention set forth in Claims 1 to 6 and 15 to 18 are unclear and said invention is not fully supported by the description.

From the INTERNATIONAL BUREAU

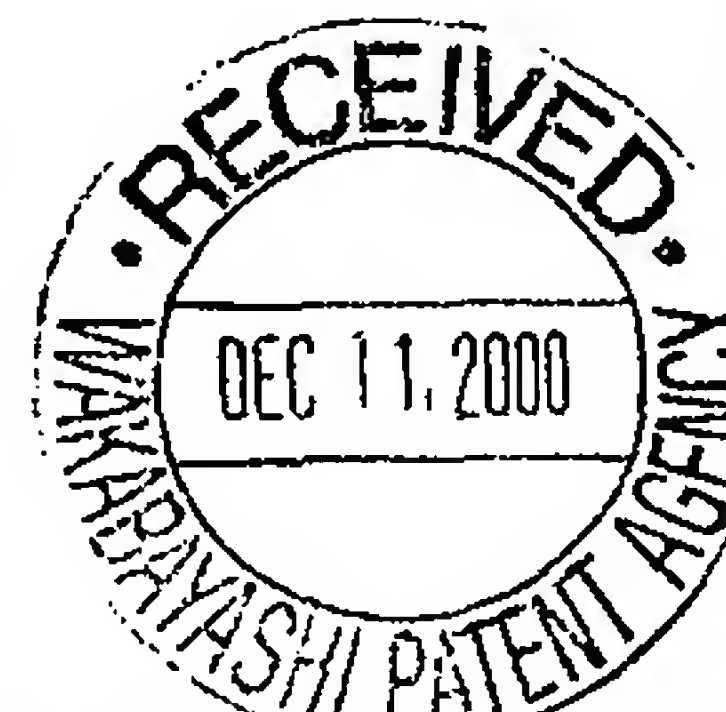
PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

KANEDA, Nobuyuki
16th Kowa Bldg., 8th Floor
9-20, Akasaka 1-chome
Minato-ku
Tokyo 107-0052
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 17 November 2000 (17.11.00)	
Applicant's or agent's file reference BRC00P291A	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP00/06093	International filing date (day/month/year) 07 September 2000 (07.09.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 09 September 1999 (09.09.99)
Applicant MITSUBISHI RAYON CO., LTD. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
09 Sept 1999 (09.09.99)	11/255802	JP	06 Nove 2000 (06.11.00)
03 Marc 2000 (03.03.00)	2000/58812	JP	06 Nove 2000 (06.11.00)
13 Marc 2000 (13.03.00)	2000/68866	JP	06 Nove 2000 (06.11.00)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Magda BOUACHA
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

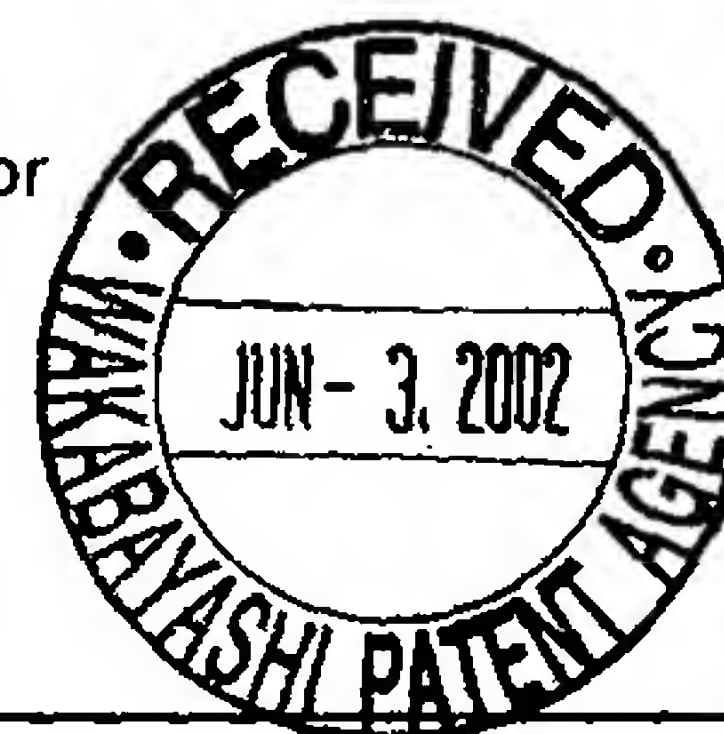
PCT
NOTIFICATION OF TRANSMITTAL
OF COPIES OF TRANSLATION
OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 72.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KANEDA, Nobuyuki
 16th Kowa Bldg., 8th Floor
 9-20, Akasaka 1-chome
 Minato-ku
 Tokyo 107-0052
 JAPON



Date of mailing (day/month/year) 15 May 2002 (15.05.02)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference BRC00P291A	
International application No. PCT/JP00/06093	International filing date (day/month/year) 07 September 2000 (07.09.00)
Applicant MITSUBISHI RAYON CO., LTD. et al	

1. Transmittal of the translation to the applicant.

The International Bureau transmits herewith a copy of the English translation made by the International Bureau of the international preliminary examination report established by the International Preliminary Examining Authority.

2. Transmittal of the copy of the translation to the elected Offices.

The International Bureau notifies the applicant that copies of that translation have been transmitted to the following elected Offices requiring such translation:

EP,CA,US

The following elected Offices, having waived the requirement for such a transmittal at this time, will receive copies of that translation from the International Bureau only upon their request:

AU,JP,KR

3. Reminder regarding translation into (one of) the official language(s) of the elected Office(s).

The applicant is reminded that, where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report.

It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned (Rule 74.1). See Volume II of the PCT Applicant's Guide for further details.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer Elliott PERETTI Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	--

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 11 June 2001 (11.06.01)	
International application No. PCT/JP00/06093	Applicant's or agent's file reference BRC00P291A
International filing date (day/month/year) 07 September 2000 (07.09.00)	Priority date (day/month/year) 09 September 1999 (09.09.99)
Applicant FUKUBA, Yoshinori et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 06 March 2001 (06.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Maria Kirchner
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

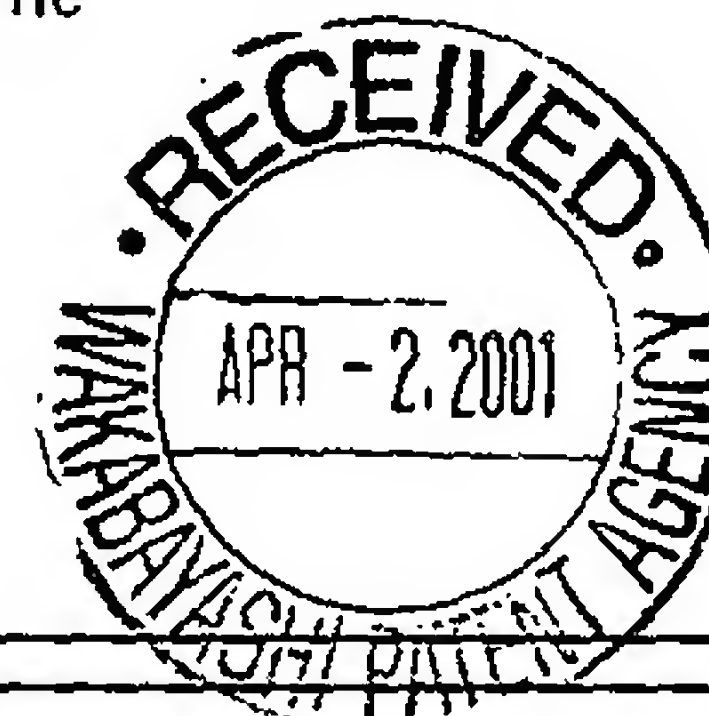
PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KANEDA, Nobuyuki
16th Kowa Bldg., 8th Floor
9-20, Akasaka 1-chome
Minato-ku
Tokyo 107-0052
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 22 March 2001 (22.03.01)		
Applicant's or agent's file reference BRC00P291A		
IMPORTANT NOTICE		
International application No. PCT/JP00/06093	International filing date (day/month/year) 07 September 2000 (07.09.00)	Priority date (day/month/year) 09 September 1999 (09.09.99)
Applicant MITSUBISHI RAYON CO., LTD. et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

AU, KR, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

CA, EP, JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 22 March 2001 (22.03.01) under No. WO 01/20376

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

77

特 許 協 力 条 約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 07 DEC 2001

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 BRC00P291A	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/06093	国際出願日 (日.月.年) 07.09.00	優先日 (日.月.年) 09.09.99
国際特許分類 (IPC) Int. Cl ⁷ G02B 6/00		
出願人 (氏名又は名称) 三菱レイヨン株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 6 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☒ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☒ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 06.03.01	国際予備審査報告を作成した日 26.11.01	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 笹野 秀生 電話番号 03-3581-1101 内線 3253	2K 9519

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (1998年7月)

6

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲

1-32

有

請求の範囲

無

進歩性(IS)

請求の範囲

12-14, 21-32

有

請求の範囲

1-11, 15-20

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲

1-32

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献1: JP 5-11128 A (東レ株式会社), 19. 1月. 1993
(19. 01. 93)

文献2: 日本国実用新案登録出願3-99431号(日本国実用新案登録出願
公開5-41737号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を記録し
たCD-ROM(東レ株式会社), 8. 6月. 1993(08. 06. 9
3), 第7頁, 第2行-第19行

文献3: JP 63-303304 A (東レ株式会社), 9. 12月. 19
88(09. 12. 88), 特に第1表

文献4: WO 99/44083 A1 (三菱レイヨン株式会社), 2. 9
月. 1999(02. 09. 99)

文献5: JP 7-77642 A (旭化成株式会社), 20. 3月. 199
5(20. 03. 95)

文献6: JP 2-116807 A (東レ株式会社), 1. 5月. 1990
(01. 05. 90)

文献7: JP 2-68503 A (東レ株式会社), 8. 3月. 1990
(08. 03. 90)

文献8: JP 62-131206 A (東レ株式会社), 13. 6月. 19
87(13. 06. 87)

請求の範囲10, 11について

上記文献1には、ポリメチルメタクリレートを芯成分として熔融紡糸によって得られた未延伸プラスチック光ファイバを、加熱延伸した後、寸法安定性を持たせる目的で温度170℃の加熱炉において、前後のローラーの周速度比0.995、巻き取り速度15m/分で加熱処理する技術が記載されている。加熱炉の長さが明記されていないため、加熱処理時間についての推定ができないものの、上記文献2に記載されているように、このようなプラスチック光ファイバの加熱炉として炉長を2.5m程度とすることは、当業者が容易になしえたことである。このとき、加熱処理時間は約10秒になると認められる。また、芯材(ポリメチルメタクリレート)のガラス転移温

VI. ある種の引用文献

1. ある種の公表された文書 (PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
JP 2000-147272 A 「E. X」	26. 05. 00	01. 09. 99	01. 09. 98

2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)
-----------------	------------------------------	--

Ⅶ. 国際出願に対する意見

請求の範囲、明細書及び図面の明瞭性又は請求の範囲の明細書による十分な裏付についての意見を次に示す。

請求の範囲 1-9, 15-20 に記載されたプラスチック光ファイバ又はプラスチック光ファイバケーブルに係る発明は、達成しようとする結果（熱機械測定により得られる収縮応力発生温度）により発明を定義づけようとするものであるため、クレームによって定義づけられる発明の技術的範囲が不明確である。

また、明細書から把握される本発明の技術的特徴部分は、明細書中に引用された先行技術文献及び国際調査報告書において引用された先行技術文献に開示された先行技術に照らせば、熔融複合紡糸したプラスチック光ファイバを熱処理する場合に、適切な熱処理温度や張力を設定することにあると認められるから、請求の範囲 1-9, 15-20 に記載されたプラスチック光ファイバ又はプラスチック光ファイバケーブルに係る発明は明細書に十分にサポートされていない。

なお、出願人は答弁書において、収縮応力発生温度は、POFの熱収縮の原因となる残留歪みの程度、つまりポリマーの分子鎖の平衡状態というPOFの構造を特定するものであるから、前記収縮応力発生温度によって特徴づけられる請求の範囲 1-6, 15-18 の発明の技術的範囲は明確であると主張している。

しかしながら、出願人も認めているとおり、従来収縮応力発生温度によってPOFを特徴づけようとした発明はなく、前記収縮応力発生温度は、当該技術分野におけるパラメータとして一般的ではないと認められるところ、本出願の請求の範囲 1-6, 15-18 に記載されたPOFをどのようにして実現するかは、その収縮応力発生温度を限定しただけでは当業者が理解できるものではない。さらに、請求の範囲 1-6, 15-18 に記載された発明について、明細書中では熱処理温度や張力を適切に設定するという手段による実現方法或いは実施形態しか記載されておらず、発明の範囲或いは技術的範囲が明細書において十分に説明されているとは言えない。

したがって、請求の範囲 1-6, 15-18 に記載された発明の技術的範囲が不明確であり、該発明は明細書で十分にサポートされていない。

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

第 V.2 欄の続き

度は約 112°C であると認められる。

してみると、本願の条件式：

$$4 \leq y \leq -1.5x + 330,$$

$$(T_{gc} - 5)^{\circ}\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^{\circ}\text{C}$$

[T_{gc} ：芯材のガラス転移温度、 x ：熱処理温度 ($^{\circ}\text{C}$)、 y ：熱処理時間 (秒)]

のいずれも満足するような加熱条件は、上記文献1及び2に基づいて当業者が容易に想到し得たものである。(なお、上記文献3にも、上記条件式を満足する熱処理温度、熱処理時間による加熱処理をプラスチック光ファイバに施す技術が開示されている、特に、文献3における第1表(実施例2, 6-13)を参照されたい。)

なお、前記文献1記載の発明が前記請求の範囲10記載の式の条件を満たすためには、熱処理時間 y の範囲を4～75秒 ($x = 170^{\circ}\text{C}$ であるため) とする必要がある、そのためには、プラスチック光ファイバの加熱炉長を1～18.75mの範囲で設定すれば足りるが、文献1記載の発明において前記加熱炉長の範囲を取り得ないと信ずる確かな理由もない。

よって、請求の範囲10, 11に記載された発明は、上記文献1及び2 (又は文献1及び3) により進歩性を有しない。

請求の範囲1-6, 15-18について

上記文献1及び2に記載の技術に基づいて製造されたプラスチック光ファイバは、本願の明細書の記載に照らして、請求の範囲1-6, 15-18に記載されたプラスチック光ファイバに係る発明の技術的範囲に包含されると認められる。

なお、プラスチック光ファイバにおいて、加熱したときの収縮率が低い方が望ましいことは、上記文献3, 6-8に記載されているように、周知の課題であり、収縮応力発生温度をなるべく高くすることは、前記周知の課題に基づき当業者が容易になし得ることに過ぎない。

よって、請求の範囲1-6, 15-18に記載された発明は、上記文献1-8により進歩性を有しない。

請求の範囲7-9, 19-20について

プラスチック光ファイバに被覆層を形成してプラスチック光ファイバケーブルとなす技術 (特に被覆層の材質の選択に関する技術については上記文献5を参照。)、さらに先端にプラグを配置する技術は、上記文献4又は5に記載されており、当業者であれば適宜になし得る設計変更である。

よって、請求の範囲7-9, 19-20に記載された発明は、上記文献1-5により進歩性を有しない。

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 3 月 22 日 (22.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/20376 A1

(51) 国際特許分類: G02B 6/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/06093

(22) 国際出願日: 2000 年 9 月 7 日 (07.09.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/255802 1999 年 9 月 9 日 (09.09.1999) JP
特願2000/58812 2000 年 3 月 3 日 (03.03.2000) JP
特願2000/68866 2000 年 3 月 13 日 (13.03.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱
レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番41号
Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福場 芳則
(FUKUBA, Yoshinori) [JP/JP]. 秋田 隆 (AKITA,
Takashi) [JP/JP]. 入江 菊枝 (IRIE, Kikue) [JP/JP]. 隅
敏則 (SUMI, Toshinori) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県大

竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社 中央技
術研究所内 Hiroshima (JP). 岡本正司 (OKAMOTO,
Masashi) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県大竹市御幸町20
番1号 三菱レイヨン株式会社 大竹事業所内 Hiroshima
(JP). 奥村 淳 (OKUMURA, Jun) [JP/JP]; 〒931-8601
富山県富山市海岸通3番地 三菱レイヨン株式会社
富山事業所内 Toyama (JP). 佐々木茂明 (SASAKI,
Shigeaki) [JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目
6番41号 三菱レイヨン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 金田暢之, 外 (KANEDA, Nobuyuki et al.); 〒
107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビ
ル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, CA, JP, KR, US.

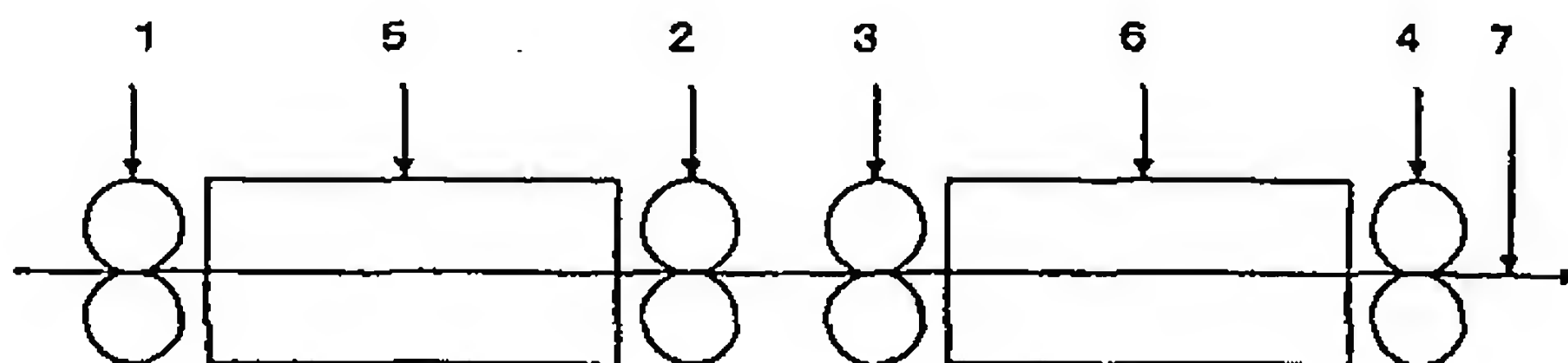
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PLASTIC OPTICAL FIBER, OPTICAL FIBER CABLE AND PLUG-ATTACHED OPTICAL FIBER CABLE AND
PRODUCTION METHODS THEREFOR

(54) 発明の名称: プラスチック光ファイバ、光ファイバケーブル及びプラグ付き光ファイバケーブル並びにこれら
の製造方法



(57) Abstract: A production method for plastic optical fibers, characterized by comprising the steps of heating/stretching non-
stretched plastic optical fibers obtained by melt spinning, and then heat-treating the stretched fibers at a peripheral velocity ratio
between front and rear rollers of at least 0.5 and up to 1.2 and under heating conditions satisfying the relations, $4 \leq y \leq -1.5x + 330$,
 $(T_{gc} - 5)^{\circ}\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^{\circ}\text{C}$, [T_{gc} : glass transition temperature of core material, x : heat treating temperature ($^{\circ}\text{C}$), y : heat treating
time (sec)], whereby plastic optical fibers small in heat shrinkage and excellent in heat resistance are provided.

[続葉有]

WO 01/20376 A1

明 細 書

プラスチック光ファイバ、光ファイバケーブル及びプラグ付き光ファイバケーブル
並びにこれらの製造方法

技術分野

本発明は、耐熱性に優れたプラスチック光ファイバ、光ファイバケーブル及びプラグ付き光ファイバケーブル、並びにこれらの製造方法に関する。

背景技術

従来、光ファイバとしては、広い波長領域にわたって優れた光伝送を行うことができる無機ガラス系光学繊維が知られており、幹線系を中心として実用化されている。しかしながら、この無機ガラス系光学繊維は、高価であり、加工性が悪く、曲げ応力に弱いという欠点がある。そのため、より安価で、大口径化や端面加工、取り扱いが容易なプラスチック光ファイバが開発され、ライティングや、センサー、通信用としてOAやFA機器間の配線等の分野で実用化されるようになってきている。

一般にプラスチック光ファイバ（以下「POF」という。）は、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリスチレン、或いはアモルファスポリオレフィンのような、屈折率が大きく且つ光の透過性に優れる重合体を芯材とし、これよりも屈折率が小さく且つ透明な重合体を鞘材とした芯-鞘構造を有する繊維からなる。

このようなPOFの工業的製造プロセスとしては、通常、複合紡糸ノズルを用いて芯材ポリマーと鞘材ポリマーを同心円状に配置し、溶融複合紡糸することでファイバ状に賦形し、次いで機械的強度の向上を目的として加熱下での延伸処理が行われている。

POFの芯材のうちポリメタクリル酸メチルは、透明性、力学的強度、耐候性に優れるため、高性能POFの芯材として工業的規模で用いられている。

しかしながら、ポリメタクリル酸メチルのガラス転移温度（以下「T_g」という。）は100～115℃程度と高くないため、耐熱性の面で用途が限られている。

このため、例えば特開昭58-18608号公報では、鞘層の周囲に更に保護層を設けた3層以上の構造を形成して耐熱性を高めることが提案されている。

また、特開平5-11128号公報には、加熱延伸時や延伸後の熱処理においてPOFの糸径変動を抑制して糸径均一性を高める技術が開示されている。

また、特開平4-16905号公報には、ポリカーボネートを芯材とするPOFにおいて、60～100℃で長時間熱処理することにより伝送損失を改善する方法が開示されている。

しかしながら、特開平4-16905号公報に記載の方法は、熱処理温度が芯材のTgよりも50℃以上も低く熱処理時間も短いためPOFの耐熱性を向上させることはできない。また、特開昭58-18608号公報に記載の発明では、保護層に用いられる材料の耐熱性を向上させても、使用温度が芯材のTg近傍に達すると、芯材自身が熱収縮を起こしてしまうという問題があった。また、特開平5-11128号公報は熱処理に使用する熱処理炉内の構造に関するものであり、所定熱処理温度でPOFを加熱する場合に適切な熱処理時間や張力が設定されていないため、POFの熱収縮の低減効果は十分ではなかった。

また、POFの耐熱性等の諸特性の改善を目的として、例えば特開昭62-131206号公報、特開昭63-303304号公報、特開平2-68503号公報、特開平6-201270号公報、特開昭62-299912号公報等には、延伸工程後にインラインで非接触加熱処理を施すことにより、延伸工程で付与されたPOF軸方向における高分子鎖の配向をできる限り維持し、高温下での収縮を抑制する方法が提案されている。

しかしながら、この方法では、POFの歪みの除去が不十分であるため、耐熱性を十分に向上させることはできなかった。また、歪みの除去のために非接触加熱炉の温度を上げると、高分子鎖の配向を維持することができないためPOFの力学的強度の低下を招いたり、POFの径の斑が増加するという問題があった。

これら従来のPOFを、自動車などのエンジンルーム、あるいは真夏の自動車内などの高温環境下で光通信やセンサーに使用した場合、熱収縮が発生し、光伝送特性の低下や、コネクタ部等における配線トラブルが発生する。

発明の開示

本発明の目的は、耐熱性に優れたプラスチック光ファイバ、光ファイバケーブル及びプラグ付き光ファイバケーブルを提供すること、並びにこれらの製造方法を提供することである。

上記目的は、以下の本発明によって達成される。

本発明は、熱機械測定により得られる収縮応力発生温度が $[(\text{芯材のガラス転移温度}) - 35]^\circ\text{C}$ 以上であることを特徴とするプラスチック光ファイバに関する。

また本発明は、上記本発明のプラスチック光ファイバの外周部に被覆層が形成されてなるプラスチック光ファイバケーブルに関する。

また本発明は、上記本発明のプラスチック光ファイバケーブルの先端にプラグが配置されてなるプラグ付きプラスチック光ファイバケーブルに関する。

また本発明は、溶融紡糸によって得られた未延伸状態のプラスチック光ファイバを、加熱延伸した後、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を 0.5 以上 1.2 以下とし、且つ、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$ [T_{gc} ：芯材のガラス転移温度、 x ：熱処理温度($^\circ\text{C}$)、 y ：熱処理時間(秒)]を満たす加熱条件で熱処理する工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法に関する。

また本発明は、上記発明の製造方法において、上記加熱条件で、2回以上、熱処理する工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法に関する。

また本発明は、溶融紡糸によって得られるプラスチック光ファイバに $0.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下の張力を付与しながら、このプラスチック光ファイバを $(\text{芯材のガラス転移温度} - 5)^\circ\text{C}$ 以上 $(\text{芯材のガラス転移温度} + 80)^\circ\text{C}$ 以下の温度で熱処理する工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法に関する。

また本発明は、上記本発明の方法でプラスチック光ファイバを得る工程と、得られた光ファイバの外周部に被覆層を形成する工程を有するプラスチック光ファイバケーブルの製造方法に関する。

また本発明は、上記本発明の方法でプラスチック光ファイバを得る工程と、得ら

れた光ファイバケーブルの先端にプラグを配置する工程を有するプラグ付きプラスチック光ファイバケーブルの製造方法に関する。

本発明によれば、熱収縮率が小さく耐熱性に優れたプラスチック光ファイバ、光ファイバケーブル及びプラグ付き光ファイバケーブルを提供することができる。

図面の簡単な説明

図1は、プラスチック光ファイバの収縮応力発生温度を決定する方法の説明図であり、熱機械測定により得られた、温度に対する応力の変化を示すグラフである。

図2は、芯材の T_g 付近のDSC曲線の一例を示す図である。

図3は、本発明で用いられる製造装置1の概略構成図である。

図4は、繰り返し屈曲試験装置の概略構成図である。

図5は、本発明で用いられる製造装置2の概略構成図である。

図6は、本発明で用いられる製造装置3の概略構成図である。

図7は、本発明で用いられる製造装置4の概略構成図である。

図8は、本発明で用いられる製造装置における多孔板の概略構成図である。

図9は、本発明で用いられる多孔板を配置した製造装置の概略構成図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。なお、POFを構成する芯材のガラス転移温度を適宜「 T_{gc} 」と表記する。

本発明においては、POFの収縮応力発生温度を $(T_{gc} - 35)^{\circ}\text{C}$ 以上とすることによって、耐熱性に優れたPOFを得ることができる（第1の発明）。

また本発明においては、上記第1の発明のPOFにおいて、特に、芯材をメタクリル酸メチル単独重合体とし、この芯部の複屈折率の絶対値を 2.0×10^{-4} 以下とすることにより、POFの耐熱性をより向上させることができる。

さらに本発明においては、上記第1の発明のPOFにおいて、芯材をメタクリル酸メチル単独重合体とし、熱機械測定により得られる収縮応力発生温度を $[(\text{芯材のガラス転移温度}) - 20]^{\circ}\text{C}$ 以上とし、かつ芯部の複屈折率の絶対値を 1.5×10^{-4} 以上とすることにより、POFの耐熱性をより向上させ、かつ力学的強度の

低下を小さくすることができる。

また本発明においては、溶融紡糸により得られた未延伸状態のPOFを、加熱延伸した後、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を0.5以上1.2以下とし、且つ、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$ [T_{gc} ：芯材のガラス転移温度、 x ：熱処理温度($^\circ\text{C}$)、 y ：熱処理時間(秒)]を満たす加熱条件で熱処理しているため、耐熱性に優れたPOFを得ることができる（第2の発明）。

さらに、本発明においては、上記第2の発明のPOFの製造方法において、芯材にメタクリル酸メチル単独重合体を用い、前記の加熱延伸を芯部の複屈折率の絶対値が 3×10^{-4} 以上になるように行い、前記の熱処理を、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を1以下とし、 $x \leq (T_{gc} + 20)^\circ\text{C}$ [T_{gc} ：芯材のガラス転移温度、 x ：熱処理温度($^\circ\text{C}$)]を満たす条件で行うことにより、耐熱性および力学的強度により優れたPOFを得ることができる。

さらに本発明においては、上記の加熱条件で、2回以上、熱処理することによって、得られるPOFの耐熱性をより向上させることができる（第3の発明）。

また本発明においては、溶融紡糸によって得られるPOFを、好ましくは加熱延伸した後、POFに $0.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下の張力を付与しながら、 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C}$ 以上 $(T_{gc} + 80)^\circ\text{C}$ 以下の温度で熱処理することによって、得られるPOFの耐熱性を向上させることができる（第4の発明）。

本発明のPOFの芯材としては、非晶性の透明重合体が好適であり、中でもメタクリル酸メチルの単独重合体またはメタクリル酸メチル単位と他の単量体単位を有する共重合体（以下、これらを適宜「MMA系重合体」という。）を用いることが好ましい。その他の芯材として、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸トープチル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ナフチル等のメタクリル酸エステル等の単量体の単位とこれらの単量体と共重合可能な単量体の単位を有する共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン、スチレンーメタクリル酸エステル系共重合体、あるいはこれらのポリマーの水素原子の全部あるいは一部が重水素原子で置換された重水素化重合体等が使用可能であり、もちろん、その他の透明重合体、透明ブ

レンド物も使用可能である。

MMA系重合体、特にメタクリル酸メチル単独重合体は、他の非晶性透明材料、特にポリカーボネートと比較してゴム状態を保てる温度範囲が広く、ある温度以下で硬くなりほとんど延伸できなくなったり、逆にある温度を超えると一気に伸びてしまったりすることがないため、延伸処理や熱処理を良好に行うことができる。また、特にポリカーボネートと比較して、配向が緩和しにくいいため、熱により張力が低くなりやすく、低い張力で処理を行う場合であっても、安定して熱処理を行うことが可能であり糸径斑が増大しにくい。また、配向が緩和しにくいいため、配向が緩和しないように熱処理温度を過度に低温にする必要がないため、適度な粘弾性状態で処理できる。結果、POFの糸径斑等の他の特性を悪化させることなく、所望の熱処理効果を十分に得ることができ、特に本願第4の発明のように低張力で熱処理を行う場合にMMA系重合体を芯材に用いたPOFは好適である。

メタクリル酸メチル単位と他の単量体単位を有する共重合体としては、全単量体単位を100質量%としたとき、70質量%以上のメタクリル酸メチル単位と30質量%以下の他の単量体単位からなる共重合体であることが好ましい。メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体としては、例えば、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸-2,2,2-トリフルオロエチル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル類、耐熱性向上を目的としてN-シクロヘキシルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド等のマレイミド化合物等の単量体が挙げられる。

芯材の製造法は、特に制限は無く、公知の重合方法が採用されるが、異物の混入防止等の面から連続塊状重合もしくは連続溶液重合法を採用するのが好ましい。

本発明のPOFの鞘材は、伝送特性の点から好適な材料として、フッ素系メタクリレート単独重合体、フッ素系メタクリレート単位とメタクリル酸エステル系単量体単位を有する共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体等のフッ化ビニリデン単位を主成分とする共重合体、 α -フルオロメタクリレート系重合体、及びそれらの混合物を挙げることができる。

本発明のPOFの構造としては、公知のものを使用することができ、例えば、芯

ー鞘の2層構造を有するPOF、芯部が屈折率分布を有するようなグレーデッドインデックス型POF、海成分中に芯部と鞘部からなる島成分を複数配置させた海島構造を有する多芯型POF、複数の芯部を鞘部によりひとまとめた構造を有する多芯型POF、芯部あるいは鞘部が多層構造を有し、中心から外周に向かって屈折率が段階的に変化する多層POF等が挙げられる。

これらPOFの外周に耐溶剤性や耐熱性等の機能を有する保護層を被覆することも可能である。保護層の材料（保護材）としては、力学的強度に優れた材料が好ましく用いられ、特にフッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン共重合体が好ましく用いられる。フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン共重合体は、鞘材として用いられるフッ素系メタクリレート単位またはフッ化ビニリデン単位を含む重合体や、特に耐熱性が要求される用途において被覆層に好適に用いられるナイロン12との密着性が高い。そのため、芯ー鞘構造を有し、鞘材がフッ素系メタクリレート単位またはフッ化ビニリデン単位を含む重合体からなる本発明のPOFの外周にフッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン共重合体からなる保護層が形成され、その外周にナイロン12からなる被覆層が形成されているPOFケーブルは、本発明のPOFの高熱環境下における収縮が小さいという特性と相まって、POFケーブルの高熱環境下におけるビストニング現象を著しく低減することができる。

上記のような材料を用いて溶融紡糸されたPOFは、その力学的強度を高めるために加熱延伸することが好ましい。延伸装置は、例えば前後の2つのローラー間に加熱炉を配置して構成されるものを用いることができる。延伸の際の加熱温度（延伸温度）は、芯材の物性により適宜設定されるが、 $(T_{gc} + 5)^{\circ}\text{C} \sim (T_{gc} + 65)^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $(T_{gc} + 10)^{\circ}\text{C} \sim (T_{gc} + 60)^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。延伸温度がこのような温度範囲を外れた場合、すなわち $(T_{gc} + 5)^{\circ}\text{C}$ 未満の場合にはPOFの延伸が困難になる虞があり、 $(T_{gc} + 65)^{\circ}\text{C}$ を超えて大きい場合には、延伸による力学的強度の付与が不十分になる虞がある。芯材がPMMAの場合は、延伸温度は 115°C 以上が好ましく 120°C 以上がより好ましく 125°C 以上がさらに好ましく、また 185°C 以下が好ましく 180°C 以下がより好ましく 175°C 以下がさらに好ましい。

また加熱延伸における延伸倍率は、1.1倍～3.5倍（前後のローラーの周速

度の比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）が1.1～3.5）が好ましく、1.5倍～3.3倍がより好ましく、1.5倍～3.0倍がさらに好ましい。このような延伸倍率を外れた場合、すなわち1.1倍未満では延伸による力学的強度の付与が不十分となる虞があり、3.5倍を超えて大きい場合は均一な延伸が困難になる虞がある。

このように、POFの製造においては、力学的強度を向上させるため、延伸操作を行うのが一般的である。しかしながら、POFの延伸により分子は配向するが、一方で配向とは異なる応力（歪み）が残留し凍結される。そのため、POFが T_{gc} 近傍の温度付近に加熱されるに従い、凍結された残留応力（歪み）が開放されてPOFが大きく収縮してしまう。

このようなPOFに残留する応力（歪み）の程度は熱機械測定により知ることができる。すなわち、一定の速度で昇温しながらPOFの熱機械測定を行うと、ある温度から凍結された残留応力が解放することにより収縮応力が発生する。ここで、残留応力が少ないPOFほど収縮応力発生温度が高温側へシフトするので、収縮応力発生温度が高いPOFは熱収縮率が小さく耐熱性に優れるPOFである。

本発明においては、例えばPOFを所定条件で熱処理することによりPOFから残留応力を除去することにより、POFの熱収縮を低下させ耐熱性を向上させている。

本発明のPOFは、熱機械（TMA）測定による収縮応力発生温度が（ $T_{gc}-35$ ）℃以上である（第1の発明）。このようなPOFは熱収縮率が低く、結果として優れた耐熱性を示す。収縮応力発生温度は高いほどよいが、通常 T_{gc} 以下である。POFは、自動車の室内配線等の用途に適用する場合、少なくとも90℃における耐熱性が要求されるが、本発明のようにPOFの収縮応力発生温度を（ $T_{gc}-35$ ）℃以上とすることにより、90℃、65時間の耐熱性試験で熱収縮率2%以下という優れた耐熱性を備えたPOFを得ることができる。

なお、収縮応力発生温度は、図1に示す収縮応力曲線から後述のようにして求められる。また、TMA測定は測定条件により微妙に変化するので、本発明では昇温速度5℃/分、 2.2×10^5 Paの一定荷重で測定するものとする。

本発明のPOFの耐熱性の指標である熱収縮率は、POFの長手方向の収縮率で

あり、この熱収縮率が小さいほど耐熱性に優れたPOFである。この熱収縮率の測定は次のようにして行う。予めPOFに50cm (L_0) 間隔で目印を付け、このPOFを、90℃に設定した乾熱乾燥器内に、乾燥器内壁面や棚等に触れないように吊し、65時間後、このPOFを取り出して、室温(20℃)まで放冷して目印の間隔(L_1)を測定し、 L_0 及び L_1 から下記式を用いて熱収縮率を算出する。

$$\text{熱収縮率 (\%)} = [(L_0 - L_1) / L_0] \times 100$$

また本発明においては、POFの芯材をメタクリル酸メチル単独重合体とし、芯部の複屈折率の絶対値を 2.0×10^{-4} 以下とすることにより、POFの熱収縮率を低下させ、結果として優れた耐熱性を示すPOFを得ることができる。

前述のように、POFに力学的強度を付与するためには加熱延伸が行われる。POFの延伸による芯部の分子配向の指標として芯部の複屈折率が挙げられ、材料により正の場合と負の場合があるが、その絶対値が大きいほど分子が配向していることになり、POFの力学的強度が高くなる。しかしながら、複屈折率の絶対値が大きくなるに従って、POFの耐熱性を低下させるPOF中に凍結された残留応力(歪み)も増加する。本発明においては、POFの芯部の複屈折率を調整することにより、このPOF内に残留した歪みを緩和させ、POFの耐熱性を向上させることができる。芯材をメタクリル酸メチル単独重合体とするPOFでは、複屈折率の絶対値が 2.0×10^{-4} 以下になると、熱収縮率が小さくなり、耐熱性が向上する。したがって、POFの耐熱性を重視する場合、芯材をメタクリル酸メチル単独重合体とする本発明のPOFは、芯材の複屈折率の絶対値が 2.0×10^{-4} 以下であることが好ましく、 0.5×10^{-4} 以上 2.0×10^{-4} 以下であることがより好ましい。芯材の複屈折率の絶対値が 0.5×10^{-4} 未満になると、力学的強度が低下するおそれがある。

芯材がメタクリル酸メチル単独重合体からなり、芯部の複屈折率の絶対値が 2.0×10^{-4} 以下のPOFは、用いるメタクリル酸メチル単独重合体の物性にもよるが、例えば、POFに後述の熱処理を施すことにより得ることができる。なお、複屈折率は、後述のようにして測定する。

上記のように、POFは、延伸によってPOFに分子配向を付与して芯部の複屈折率の絶対値を高めることにより力学的強度を向上させることができる一方で熱収

縮が大きくなる。本発明においては、また、芯部の複屈折率およびPOFの熱収縮応力発生温度を所定の範囲とすることにより、熱収縮を小さくすることができ、かつ力学的強度の低下を少なくすることができる。例えば、芯部がメタクリル酸メチル単独重合体からなるPOFにおいては、複屈折率の絶対値を 1.5×10^{-4} 以上とし、かつTMA測定による収縮応力発生温度が $(T_{gc} - 20)^{\circ}\text{C}$ 以上とすることが、十分な力学的強度と熱収縮特性をPOFに付与することができるので好ましい。複屈折率の絶対値は 2.3×10^{-4} 以上、収縮応力発生温度は $(T_{gc} - 15)^{\circ}\text{C}$ 以上とすることがより好ましい。複屈折率の絶対値が高すぎると、TMA測定による収縮応力発生温度を $(T_{gc} - 20)^{\circ}\text{C}$ 以上とするのが困難になるため、複屈折率の絶対値は 5×10^{-4} 以下とするのが好ましい。このようなPOFは、 90°C 、65時間の耐熱性試験での熱収縮率を0.5%以下とすることができ、また、POFの外周部にポリエチレンから構成される被覆層を配置して外径2.2mm（被覆層の厚さ0.6mm）のPOFケーブルとして測定した耐繰り返し屈曲回数を10000回以上とすることができる。また、POFの外周部にナイロン12から構成される被覆層を配置して外径2.2mm（被覆層の厚さ0.6mm）のPOFケーブルとして測定した耐繰り返し屈曲回数を、20000回以上とすることができる。ナイロン12から構成される被覆層は、必要に応じて多層被覆することも可能である。なお、この耐繰り返し屈曲回数は、後述する方法により測定され、耐繰り返し屈曲回数が大きいほど、力学的強度に優れたPOFである。

本発明のPOFの製造方法（第2の発明）では、延伸されたPOFを、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を0.5以上1.2以下とし、且つ、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} - 5)^{\circ}\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^{\circ}\text{C}$ を満たす加熱条件で熱処理を行う。これにより、POF内で凍結され残留した内部応力（歪み）の一部が緩和され、このような熱処理を行っていないPOFと比較して熱収縮率が小さい耐熱性に優れるPOFを得ることができる。本発明の製造方法により、収縮応力発生温度が $(T_{gc} - 35)^{\circ}\text{C}$ 以上のPOFを得ることができ、さらに、 90°C 、65時間の耐熱性試験で熱収縮率2%以下のPOFを得ることができる。また、芯材にメタクリル酸メチル単独重合体を用いて製造する場合は、さらに芯部の複屈折率の絶対値が 2.0×10^{-4} 以下の耐熱性に優れたPOFを

得ることができる。また、芯材にメタクリル酸メチル単独重合体を用いて製造する場合は、芯部の複屈折率の絶対値が 1.5×10^{-4} 以上であり、TMA測定による収縮応力発生温度が $(T_{gc} - 20)^\circ\text{C}$ 以上の耐熱性および力学的強度に優れたPOFを得ることができる。この場合の芯部の複屈折率の絶対値は 2.3×10^{-4} 以上であることが好ましく、TMA測定による収縮応力発生温度は $(T_{gc} - 15)^\circ\text{C}$ 以上とすることが好ましい。

ここで、周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）が1未満で小さいということはPOFを収縮させることになる。収縮を大きくしすぎると、延伸によって付与した分子配向が低下し、POFの力学的強度が低下する虞があること、収縮を大きくするには長時間を要し、生産性が低下する虞があること、この長時間の間 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C}$ 以上の高温で加熱されるためにさらに力学的強度が低下する虞があること等の点から周速度比は0.5以上とされる。一方、周速度比が1.2を超える場合は本発明による耐熱性の向上効果が十分に発現しない。

また本発明において、熱処理は、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$ を満たす加熱条件で行う。熱処理温度 x がこのような温度範囲を外れた場合、 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C}$ 未満のときは温度が低くなるほど熱処理による耐熱性の向上効果が十分ではなくなり、一方 $(T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$ を超えて大きいときは、延伸によって付与された力学的強度が低下してしまう虞がある。熱処理温度 x は、 $(T_{gc} + 90)^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $(T_{gc} + 75)^\circ\text{C}$ 以下であることがより好ましい。また、熱処理温度 x は、 T_{gc} 以上であることが好ましく、 $(T_{gc} + 15)^\circ\text{C}$ 以上であることがより好ましい。芯材がポリメタクリル酸メチルの場合には、熱処理温度 x は、 110°C 以上が好ましく 115°C 以上がより好ましい。また 200°C 以下が好ましく 190°C 以下がより好ましい。一方、熱処理時間 y が、4秒未満であると熱処理による耐熱性の向上効果が不十分となり、 $(-1.5x + 330)$ 秒を超えて大きい場合は延伸によって付与された力学的強度が低下してしまう。なお、本発明において熱処理時間は、下記式により算出される。

$$\text{熱処理時間 (分)} = 2s / (v_1 + v_2)$$

ここで、 s は加熱炉の炉長 (m)、 v_1 は前ローラーの周速度 (m/分)、 v_2 は後ローラー周速度 (m/分) である。

熱処理を行う際の加熱炉は、POFの損傷を防ぐためには、非接触加熱炉が好ましく用いられ、加熱媒体として熱風を用いた加熱炉や、加圧水蒸気などを用いた湿熱加熱炉を用いることができる。

また、本発明の製造方法（第2の発明）においては、芯材としてメタクリル酸メチル単独重合体を用い、POFの加熱延伸を芯部の複屈折率の絶対値が 3×10^{-4} 以上になるように行い、その後に行う熱処理において、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を1以下とし、熱処理温度を（ $T_{gc} + 20$ ）℃以下とすることが好ましい。加熱延伸は、その後に行う熱処理への負荷の点から、芯部の複屈折率の絶対値が 6×10^{-4} 以下となるように行うことが好ましい。加熱延伸されたPOFの芯部の複屈折率の絶対値を 3×10^{-4} 以上とすることにより、加熱延伸による分子配向を十分に付与することができ、その後に行う熱処理時の前後のローラーの周速度比を1以下とすることにより収縮応力発生温度を高め熱収縮を小さくすることができ、熱処理温度を（ $T_{gc} + 20$ ）℃以下と比較的低く設定することにより熱処理による分子配向の低下を極力小さくすることができる。すなわち、このような条件で加熱延伸および熱処理を行うことにより、十分な力学的強度と熱収縮特性をPOFに付与することができ、熱機械測定により得られる収縮応力発生温度が（ $T_{gc} - 20$ ）℃以上であり、かつ芯部の複屈折率の絶対値が 1.5×10^{-4} 以上のPOFを得ることができる。さらに、上記条件でPOFを製造することにより、前述のようにPOFの熱収縮率を0.5%以下とし、POFの外周部にポリエチレンから構成される被覆層を配置して測定した耐繰り返し屈曲回数を10000回以上とし、ナイロン12から構成される被覆層を配置して測定した耐繰り返し屈曲回数を20000回以上とすることができる。なお被覆層は、必要に応じて多層被覆することも可能である。

本発明においては、POFに 0.35×10^6 Pa以上 1.5×10^6 Pa以下、好ましくは 0.35×10^6 Pa以上 1.35×10^6 Pa以下の張力を付与しながらPOFを熱処理することが好ましい。張力が 0.35×10^6 Paより小さい場合、熱処理時にPOFが熱処理装置に接触するなど熱処理が安定に行えなくなるおそれがあり、 1.5×10^6 Paより大きい場合には、熱処理による耐熱性の改善効果が不十分となるおそれがある。熱処理時の張力は、熱処理温度、熱処理に用い

る熱媒体の流速、熱処理時の加熱炉の前後のローラーの周速度の比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）などを適切な値に設定することにより調整することが可能である。

また、本発明の製造方法（第2の発明）において、上記のように張力を付与しながら熱処理をする場合、張力は $1.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下とすることが好ましく、熱処理温度は $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C}$ 以上 $(T_{gc} + 15)^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、熱処理時間は、 $10 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $[x: \text{熱処理温度}(^\circ\text{C})、y: \text{熱処理時間(秒)}]$ を満たすことが好ましい。このような条件で熱処理を行うことにより複屈折率の絶対値が 2.3×10^{-4} 以上であり、収縮応力発生温度が $(T_{gc} - 15)^\circ\text{C}$ 以上の POF を得ることができる。

上述の製造方法は、延伸工程と熱処理工程とを連続プロセスで行ってもよい。また、延伸された POF を一旦ボビンなどに巻き取った後、別途熱処理してもよい。

また本発明の POF の製造方法では、上記の製造方法（第2の発明）の前記加熱条件で、2回以上、熱処理を行うことにより、耐熱性を向上させることができる（第3の発明）。これにより、POF 内で凍結され残留した歪み（内部応力）の一部が緩和され、このような熱処理を行っていない POF、又は一度だけ熱処理した POF と比較して、熱収縮率が小さい耐熱性に優れる POF を得ることができる。この場合の熱処理温度 x は、 $T_{gc}^\circ\text{C}$ 以上であることが好ましい。本発明の方法（第3の発明）により製造された POF は、収縮応力発生温度が $(T_{gc} - 35)^\circ\text{C}$ 以上になるように製造した場合、 90°C 、65時間の耐熱性試験で熱収縮率2%以下、さらには1.5%以下を達成できる。また、芯材にメタクリル酸メチル単独重合体を用いて製造する場合は、芯部の複屈折率の絶対値が 2.0×10^{-4} 以下の POF を得ることができる。

上述の加熱条件を満たす熱処理は、好ましくは2回以上6回以下行う。熱処理を2回以上とすることにより、加熱炉長を長くすることなく十分に加熱を行うことができる。熱処理回数を6回以下とすることにより、装置の構成が比較的簡易なものとなる。この熱処理は、同じ条件を繰り返してもよいし、異なる条件で行ってもよい。熱処理の際に用いられる加熱炉や熱処理の際の加熱条件は、前記製造方法（第2の発明）と同様であり、熱処理の回数等に応じて適宜設定される。

本発明の製造方法においては、延伸工程と熱処理を連続プロセスで行ってもよいし、延伸工程と1回目の熱処理を連続プロセスで行い、2回目以降の熱処理は、POFを一旦ボビンなどに巻き取った後、別途熱処理してもよいし、または、延伸されたPOFを一旦ボビンに巻き取った後に1回目以後の熱処理を行ってもよい。あるいは、延伸されたPOFを同じ熱処理装置の中を複数回往復する方法も可能である。

本発明（第4の発明）では、熔融紡糸によって得られるPOFに $0.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下、好ましくは $0.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上 $1.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下の張力を付与しながらPOFを $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C}$ 以上 $(T_{gc} + 80)^\circ\text{C}$ 以下の温度で熱処理することによって、POF内部に凍結される歪みを除去し、耐熱性に優れるPOFを得ることができる。この方法によれば、前述の第1の発明のPOF、すなわちTMA測定による収縮応力発生温度が $(T_{gc} - 35)^\circ\text{C}$ 以上のPOFを得ることができ、さらに、 90°C 、65時間の耐熱性試験で熱収縮率2%以下のPOFを得ることができる。また、芯材にメタクリル酸メチル単独重合体を用いて製造する場合は、さらに芯部の複屈折率の絶対値が 2.0×10^{-4} 以下のPOFを得ることができる。また、芯材にメタクリル酸メチル単独重合体を用いて製造する場合は、芯部の複屈折率の絶対値が 1.5×10^{-4} 以上であり、TMA測定による収縮応力発生温度が $(T_{gc} - 20)^\circ\text{C}$ 以上のPOFを得ることができる。

上記熱処理は、熔融紡糸によって得られる未延伸状態のPOFに前述の加熱延伸処理を行い、その後にこの熱処理を行うことが好ましい。

上記熱処理において、張力が $0.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ より小さい場合、熱処理時にPOFが熱処理装置に接触するなど熱処理が不安定になるおそれがあり、 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ より大きい場合には、熱処理による耐熱性の改善効果が不十分となる。熱処理時の張力は、熱処理温度、熱処理に用いる熱媒体の流速、熱処理時の加熱炉の前後のローラーの周速度の比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）などを適切な値に設定することにより調整することが可能である。

熱処理温度は、 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C}$ 以上 $(T_{gc} + 80)^\circ\text{C}$ 以下であり、 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C}$ 以上 $(T_{gc} + 60)^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C}$ 以上 $(T_{gc} + 30)^\circ\text{C}$ 以

下がより好ましく、 T_{gc} °C以上($T_{gc}+15$)°C以下が特に好ましい。このような温度範囲を外れた場合、すなわち熱処理温度が($T_{gc}-5$)°C未満の場合は熱処理の改善効果が不十分であり、($T_{gc}+80$)°Cを超える場合は延伸により付与された配向が緩和してしまい、力学的特性が低下するおそれがある。

熱処理において、力学的強度を低下させずに耐熱性を大きく向上させるためには、POFの芯材としてメタクリル酸メチル単位を70質量%以上含有する重合体を用いることが好ましい。特に、POFの芯材にメタクリル酸メチル単独重合体を用いた場合は、熱処理を、 0.35×10^6 Pa以上 1.5×10^6 Pa以下、好ましくは 1.35×10^6 Pa以下の張力をPOFに付与しながら($T_{gc}-5$)°C以上($T_{gc}+30$)°C以下、好ましくは($T_{gc}+15$)°C以下で行うことによって、芯部の複屈折率の絶対値が 1.5×10^{-4} 以上、好ましくは 2.3×10^{-4} 以上であり、かつ熱機械測定により得られる収縮応力発生温度が[$T_{gc}-20$]°C以上、好ましくは[$T_{gc}-15$]°C以上である、力学的強度と耐熱性を兼ね備えたPOFを得ることができる。さらに、上記条件でPOFを製造することにより、前述のようにPOFの熱収縮率を0.5%以下とし、POFの外周部にポリエチレンから構成される被覆層を配置して測定した耐繰り返し屈曲回数を10000回以上とし、ナイロン12から構成される被覆層を配置して測定した耐繰り返し屈曲回数を20000回以上とすることができる。なお被覆層は、必要に応じて多層被覆することも可能である。

POFの熱処理には、熱風式、湿熱加熱式、熱水式など、公知の方法を用いることができる。熱処理に熱風を用いる場合、加熱効率の観点から、熱風の風速は速いほど好ましいが、通常2～10 m/sの範囲に設定される。風速が2 m/s未満の場合、加熱効率が不十分となり、POFの耐熱性を十分向上させることができないおそれがある。また、風速が10 m/sを超えて大きい場合、加熱炉内でPOFの糸揺れが生じ、POFの品質が低下するおそれがあるが、この場合は、熱風の進行方向をPOFの進行方向と同じにすることにより加熱炉内でのPOFの糸揺れを効果的に防止することができる。

熱処理時にPOFに付与される張力は、熱処理時のPOFの温度によっても変化する。このPOFの温度は、熱処理温度や熱媒体の流速などにより決定される。熱

処理時のPOFの温度を高くすると、POFが収縮するため、張力が上がる傾向があるが、温度が高すぎると配向の緩和が進みかえって張力が下がる場合もある。

この熱処理は、定長処理（ローラー周速度比がほぼ1）または緩和処理（ローラー周速度比が1未満）などで行うことができるが、張力を $0.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下で行うためには緩和処理とすることが好ましい。緩和処理は、前後のローラーの周速度の比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を0.5以上0.98以下として行うことが好ましく、0.7以上0.95以下として行うことがより好ましく、0.8以上0.95以下として行うことが特に好ましい。ローラーの周速度比がこのような範囲を外れ、小さすぎる場合は、POFの力学的性質が低下するおそれがあり、ローラー周速度比が大きすぎる場合はPOFに付与される張力を $0.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下の範囲とすることが困難となる。

また、本発明において、水平方向にPOFを導入する加熱炉を用いて熱処理を行うこともできるが、 $0.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下の張力で熱処理すると、場合によってはPOFが自重によって炉内で垂れ下がりPOFが加熱炉に接触することが生じるおそれがあり、これを防止するためには、熱処理するPOFを熱処理帯域に水平面に対して実質的に垂直に導入して熱処理を行うことが好ましい。このように熱処理を行うためには、例えば熱処理装置を地面に対して垂直に配置すればよい。

また、実質的に水平に配置した加熱炉を用いて、 $0.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下の張力でPOFを熱処理する場合、POFが加熱炉と接触するのを防ぐために、熱処理するPOFを加熱媒体により浮力を与えて支持しながら熱処理することも可能である。例えば、孔の空いた金属板や耐熱性プラスチック、あるいは焼結金属板などの多孔板を加熱炉内に配置し、孔から熱風や加圧水蒸気等の加熱媒体を吹き出させる構造とすることによってPOFを支持し、かつ熱処理を行う。その際、熱処理するPOFに糸揺れが生じない様にするために、多孔板に楔型や凹型などのPOF通り道を配置し、このPOFの通り道からも加熱媒体を吹き出させる構成としてもよい。多孔板の孔の形状としては、円形や四角形のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。孔が円形の場合、その直径は、熱処

理条件やP O Fの大きさ等により適宜設定されるが0.1 mm～3 mmが好ましい。孔の直径が小さすぎると、加熱媒体による熱処理の効果やP O Fを支持する効果が不十分になるおそれがあり、孔の直径が大きすぎると、加熱媒体の流速が不十分となりP O Fを支持するのが困難になる場合がある。

張力を $0.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下とし、かつ $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C}$ 以上 $(T_{gc} + 80)^\circ\text{C}$ 以下の温度として熱処理することにより得られたP O Fは、 90°C 、65時間加熱後の熱収縮率が0.5%以下を達成でき、またこのようなP O Fが得られるように適宜諸条件を設定することが望ましい。

なお本発明において、張力の測定は加熱炉出口付近で行う。例えば、図5に示す製造装置の場合はローラー16と加熱炉18の間、すなわち20で示す箇所にて測定を行い、図6に示す製造装置の場合は、ローラー22と加熱炉23の間、すなわち25で示す箇所にて測定を行い、また図7に示す製造装置の場合は、出口側のガイド29と加熱炉28の間、すなわち31の箇所にて測定を行うものとするが、装置の構成はこれらに限定されるものではない。

以上に説明したP O Fの製造方法（第2、第3及び第4の発明）により得られたP O Fを、さらに $(T_{gc} + 8^\circ\text{C})$ 以下の温度で熱処理、好ましくはバッチ式の定長熱処理を実施することにより、更なる耐熱性の向上が可能である。

この場合の熱処理は、乾熱熱風式、真空加熱式、湿熱加熱式など、公知の方法を用いることができる。熱処理温度は、熱処理するP O Fの材料に応じて適宜設定され、 $(T_{gc} - 30)$ 以上が好ましく $(T_{gc} - 25)^\circ\text{C}$ 以上がより好ましく $(T_{gc} - 15)^\circ\text{C}$ 以上がさらに好ましく、また $(T_{gc} + 8)^\circ\text{C}$ 以下が好ましく $(T_{gc} + 5)^\circ\text{C}$ 以下がより好ましく $(T_{gc} + 3)^\circ\text{C}$ 以下がさらに好ましい。特に、芯材がメタクリル酸メチル単独重合体の場合は、 85°C 以上が好ましく 90°C 以上が好ましく 100°C 以上がさらに好ましく、また 123°C 以下が好ましく 120°C 以下がより好ましく 118°C 以下がさらに好ましい。熱処理温度が高すぎると、例えば T_g よりも 10°C 以上高い温度で数時間以上の熱処理をおこなうと、温度が高くなるにつれて、また時間が長くなるにつれて、延伸により付与された力学的強度が低下してしまう虞があり、熱処理温度が低すぎると耐熱性の向上効果が不十分となる虞がある。

熱処理の時間は適宜選択されるが、熱処理温度が低い場合は、熱処理の効果が得られるまでに、非常に長い時間、例えば2～3日を要する場合もある。熱処理温度がガラス転移温度近傍のときは、半日でも効果が現れる。

以上に説明した本発明のPOF（第1の発明）、並びに本発明のPOFの製造方法（第2、第3及び第4の発明）により製造されたPOFは、その外周に被覆層を配置してPOFケーブルとして使用することができる。被覆層を構成する材料としては、従来使用されているナイロン12等のナイロン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリクロトリフルオロエチレン共重合体、ポリエチレン、ポリウレタン、ペルブレン等を用いることができる。

また、POFケーブルの先端にプラグを配置して、プラグ付きPOFケーブルとして使用することができる。プラグとしては公知のものが使用可能であり、公知の方法で配置することができる。

実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中で用いた評価方法および製造装置は以下の通りである。図1の横軸および縦軸においては矢印の先端方向がより大きな値を示す。

<熱機械測定（TMA）>

測定装置としてセイコーインスツルメンツ(株)製TMA-SS100を使用した。測定条件は、昇温速度を5℃/分に設定し、 2.2×10^5 Paの一定荷重での収縮応力を測定した。収縮応力発生温度は、図1に示すように、応力が減少から増加に転じる位置における傾き0の接線と、応力が増加に転じた後傾きが最大になる点で引いた接線との交点とした。

<ガラス転移温度の測定>

セイコーインスツルメンツ(株)製DSC-220を使用した。サンプルを昇温速度：10℃/分で200℃まで昇温し10分間保持して溶融させた後20℃まで急冷し、再び昇温速度：10℃/分で昇温し、この時の発熱および吸熱挙動を示すDSC曲線から図2のように、ガラス転移の階段状の変化部分よりも低温側のベースラインを高温側に延長して得られる直線と、ガラス転移の階段状変化部分のDSC曲線の勾配が最大となる点におけるDSC曲線の接線の交点をガラス転移温度とし

た（日本熱測定学会編「新熱分析の基礎と応用」（1989年）、（株）リアライズ社発行、第54頁などを参照）。

＜複屈折率の測定＞

P O F をジメチルスルフォキシド等の溶剤中に浸漬して鞘層や保護層を除去して芯部を露出させ、室温で偏光顕微鏡（ニコン製、偏光顕微鏡OPTIPHOTI-POL）にてセナルモン型コンペンセーターを用いて、芯部の複屈折率を測定した。鞘層や保護層にフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体を使用している場合は、P O F をジメチルスルフォキシドに室温（20℃）で約10秒間浸漬することにより容易に鞘や保護層を除去することができる。

＜製造装置1＞

本発明で用いられる製造装置の一例を図3に示す。同図において、1、2、3、4はそれぞれニップローラーであり、7で示されるP O F を一定速度で送り出したり、引き取る機能を有する。5、6は、それぞれ加熱炉であり、熱風を用いて炉内のP O F が加熱される。溶融紡糸された未延伸P O F は、ローラー1とローラー2の周速度を調整して所定の周速度比に設定して延伸され、次いで、ローラー3とローラー4のローラー間で熱処理が行われる。この製造装置は、前段の延伸装置と後段の熱処理装置が直列に設置されてなるが、延伸装置と熱処理装置は別々に設置してもよい。また、2回以上熱処理をする場合は、さらにこの装置の後段に熱処理装置を配列してもよい。20は張力測定個所を示す。

＜耐繰り返し屈曲回数の測定＞

耐繰り返し屈曲回数は図4に示す繰り返し屈曲試験装置にて測定した。2.3mmの隙間で隔てられた半径15mmの2つのロール9の間に、直径2.2mmのP O F ケーブル8を垂らし、一端に質量0.5kgの重り10を取り付け、他端を保持金具13によって、図4中の点Oを中心とし、2つのロール9の上部に形成される仮想半円に沿って保持金具13を移動させるアームに取り付ける。ここで、点Oは2つのロールの上部を結ぶ直線と2つのロールの対称軸との交点となる位置にある点である。つまり、アームは、点Oを中央にして垂直位置から一方のロール9側に90度倒れ、次に垂直位置に戻り、他方のロール9側に90度倒れ垂直な位置に戻るといった動作を繰り返す。この往復動作を1回として数え、1分当たり30回P

OFケーブルを繰り返し屈曲させる。このPOFケーブル8の一端には光源が配置され、他端には光検出器が配置される。光源には波長660nmのLED11を用い、光検出器には光パワーメータ12を用いる。POFケーブル8は、光パワーメータ12からロール9までの長さが1.5m、ロール9からLED11までの長さが3.5mとなるように配置する。この試験における耐繰り返し屈曲回数は、光パワーメータにより検出される光量値が初期値より1dBダウンした際のPOFケーブルの屈曲回数とする。実施例においては、それぞれ試験数5本の平均値を耐繰り返し屈曲回数として示した。

<製造装置2>

本発明で用いられる製造装置の一例を図5に示す。同図において、14、15、16はそれぞれニップローラーであり、19で示されるPOFを一定速度で送り出したり、引き取る機能を有する。17、18は、それぞれ加熱炉であり、熱風を用いて炉内のPOFが加熱される。溶融紡糸された未延伸POFは、ローラー14とローラー15の周速度を調整して所定の周速度比に設定して延伸され、次いで、ローラー15とローラー16のローラー間で熱処理が行われる。この製造装置は、前段の延伸装置と後段の熱処理装置が直列に設置されてなるが、延伸装置と熱処理装置は別々に設置してもよい。また、2回以上熱処理をする場合は、さらにこの装置の後段に熱処理装置を配列してもよい。

<製造装置3>

本発明で用いられる製造装置の一例を図6に示す。同図において、21、22はそれぞれニップローラーであり、24で示されるPOFを一定速度で送り出したり引き取る機能を有する。23は加熱炉であり、この加熱炉内で熱風によりPOFが加熱される。本製造装置では、加熱炉の中央から熱風が吹き込まれ、吹き込まれた熱風は加熱炉の両端から熱風発生器へ戻るように構成されている。ローラー21とローラー22の周速度を調整してPOFの延伸処理あるいは熱処理が行われる。25は、張力測定箇所を示す。

<製造装置4>

本発明で用いられる熱処理装置を縦型に配置した製造装置の一例を図7に示す。同図において、26、27はそれぞれニップローラーであり、30で示されるPO

Fを一定速度で送り出したり引き取る機能を有する。28は加熱炉であり、この加熱炉内で熱風によりPOFが加熱される。本製造装置では、加熱炉の下端（POF出口）側から熱風が吹き込まれ、吹き込まれた熱風は加熱炉の上端（POFの入口）側から熱風発生器へ戻るように構成されている。29はガイドである。ローラー26とローラー27の周速度比を調整してPOFの熱処理が行われる。31は、張力測定箇所を示す。

<張力の測定>

熱処理時の張力は、日本電産シンボ社製DTMB-2.5B張力計を用い、製造装置2の場合はローラー16と加熱炉18の間の20で示す箇所で、製造装置3の場合はローラー22と加熱炉23の間の25で示す箇所で、製造装置4の場合はガイド29と加熱炉28の間の31で示す箇所で測定した。

（比較例1）

芯材には、連続塊状重合により得られたポリメタクリル酸メチルを用いた。芯材の T_g は 112°C （DSC法、昇温速度： $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ）であった。鞘材には、フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン＝80／20（モル％）の共重合体を用いた。

これらの重合体を用いて、熔融紡糸法にて、芯-鞘からなる未延伸POFを作製した。得られた未延伸POFを、 150°C に設定した炉長3mの非接触加熱炉5およびローラー1とローラー2からなる延伸装置（図3における前段の装置のみ使用）で、ローラー周速度比（ローラー2周速度／ローラー1周速度）＝2.0に設定してPOFを延伸し、ファイバー径 $750\mu\text{m}$ の芯-鞘から成るPOFを得た。

このPOFについてTMA測定を行って収縮応力発生温度を決定した。得られたPOFの熱収縮率および収縮応力発生温度を表1に示す。

（実施例1～7、比較例2～5）

図3に示す装置を用いて、比較例1と同様にして前段の延伸装置により延伸されたPOFを一旦ボビンに巻き取った後、炉長3mの非接触加熱炉6およびローラー3とローラー4からなる熱処理装置（図3における後段の装置）で、ローラー周速度比（ローラー4周速度／ローラー3周速度）＝1.0に設定し、表1に示す温度および時間の条件で熱処理した。ファイバー径 $750\mu\text{m}$ の芯-鞘から成るPOF

を得た。得られた P O F の熱収縮率および収縮応力発生温度を表 1 に示す。

なお表 1 において、熱処理条件が、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$ (T_{gc} : 芯材のガラス転移温度、 x : 熱処理温度($^\circ\text{C}$)、 y : 熱処理時間(秒)) を満たす場合は○、満たさない場合は×とした。

本発明の方法 (第 2 の発明) により得られた P O F、すなわち上記熱処理条件を満たす P O F は、収縮応力発生温度が $(T_{gc} - 35)^\circ\text{C}$ 以上、すなわち 77°C 以上であり、熱収縮率の値が 2 % 以下と比較例の P O F よりも小さく、耐熱性に優れていた。

表 1

	熱処理条件		熱収縮率 (%)	収縮応力発生 温度($^\circ\text{C}$)	熱処理条件
	温度($^\circ\text{C}$)	時間(秒)			
比較例 1	—	—	2.4	73	—
比較例 2	145	3	2.1	76	×
実施例 1	145	6	2.0	79	○
実施例 2	145	10	1.7	80	○
実施例 3	145	15	1.2	84	○
実施例 4	145	30	1.0	85	○
比較例 3	165	3	2.2	76	×
実施例 5	165	6	1.9	77	○
実施例 6	165	9	1.5	80	○
比較例 4	185	3	2.3	76	×
実施例 7	185	5	1.5	78	○
比較例 5	190	3	2.2	74	×

(比較例 6)

ローラーの周速度比 (ローラー 2 周速度 / ローラー 1 周速度) = 3.0 に設定した点を除いて比較例 1 と同様に P O F を製造し、ファイバー径 $1000\mu\text{m}$ の芯-鞘から成る P O F を得た。得られた P O F の熱収縮率を表 2 に示す。

(実施例 8 ~ 13)

炉長 3 m の非接触加熱炉 6 の温度を 165°C 、ローラー周速度比 (ローラー 4 周速度 / ローラー 3 周速度) = 1.0、熱処理時間が 10 秒になるようにローラー周速度を設定して、比較例 6 で得られた P O F の熱処理を行い、ボビンに巻き取った

(実施例 8)。さらに実施例 8 で得られた P O F を実施例 8 と同じ条件で熱処理を行い (図 3 における後段の装置のみを使用)、得られた P O F をボビンに巻き取った (実施例 9)。このように実施例 8 と同じ条件で表 2 に示す回数の熱処理を繰り返して、さらに熱処理回数の異なる P O F を得た (実施例 10 ~ 13)。

得られた P O F の熱収縮率を表 2 に示す。表 2 から明らかなように、熱処理を 2 回以上繰り返すことにより、より熱収縮率の小さい、耐熱性に優れた P O F を得ることができた。

表 2

	熱処理回数	熱収縮率 (%)
比較例 6	—	2.1
実施例 8	1	1.6
実施例 9	2	1.3
実施例 10	3	1.2
実施例 11	4	1.0
実施例 12	5	0.9
実施例 13	6	0.8

(実施例 14、15、16)

実施例 8 で得られた P O F を、同様に市販の乾熱乾燥器を用いて、90℃で 20 時間のバッチ式の定長熱処理を行った (実施例 14)。同様に、実施例 10、13 によって得られた P O F について、それぞれバッチ式の定長熱処理を行った (実施例 15、16)。結果を表 3 に示す。このバッチ式の定長熱処理によってさらに熱収縮率の小さい、耐熱性に優れた P O F を得ることができた。

表 3

	熱収縮率 (%)	備 考
実施例 14	0.5	実施例 8 の POF を 90℃、20 時間定長熱処理
実施例 15	0.4	実施例 10 の POF を 90℃、20 時間定長熱処理
実施例 16	0.3	実施例 13 の POF を 90℃、20 時間定長熱処理

以上から、本発明の方法 (第 2 の発明) により得られた P O F、すなわち上記熱処理条件を満たす P O F は、収縮応力発生温度が ($T_{gc} - 35$)℃以上、すなわち 77℃以上であり、比較例の P O F よりも収縮率が小さく、その収縮率の値も 2

%以下と小さく、耐熱性に優れたPOFを得ることができた。また、さらに定長熱処理を行うことにより、より熱収縮率の小さい耐熱性に優れたPOFを得ることができることがわかる。

(実施例17、18)

芯材には、連続塊状重合により得られたポリメタクリル酸メチルを用いた。芯材のT_gは112℃(DSC法、昇温速度:10℃/分)であった。鞘材には、2,2,2-トリフルオロメチルメタクリレート51質量部と1,1,2,2-テトラヒドロパーフルオロデシルメタクリレート30質量部とメチルメタクリレート18質量部とメタクリル酸1質量部との共重合体を用いた。保護層の材料としては、フッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン=80/20(モル%)の共重合体を用いた。

これらの重合体を用いて、溶融紡糸法にて、芯-鞘-保護層からなる未延伸POFを作製した。得られた未延伸POFを、160℃に設定した炉長2.5mの非接触加熱炉5およびローラー1とローラー2からなる延伸装置(図3における前段の装置のみを使用)で、ローラー周速度比(ローラー2周速度/ローラー1周速度)=2.7に設定してPOFを延伸し、ファイバー径1000μmの芯-鞘-保護層から成るPOFを得た。

得られたPOFを一旦ボビンに巻き取った後、図3に示す後段の装置を用いて、炉長2.5mの非接触加熱炉6およびローラー3とローラー4からなる熱処理装置により、熱処理温度、ローラー周速度比(ローラー4周速度/ローラー3周速度)および熱処理時間をそれぞれ表4に示すとおりとして熱処理を行い、ファイバー径1000μmの芯-鞘-保護層から成るPOFを得た。得られたPOFの収縮応力発生温度、複屈折率の絶対値および熱収縮率を表4に示す。

表4から明らかなように、複屈折率の絶対値が 2.0×10^{-4} 以下であり、耐熱性に優れたPOFを得ることができた。

表 4

	熱処理条件					複屈折率の 絶対値 ($\times 10^{-4}$)	熱収縮率 (%)	収縮応力 発生温度 ($^{\circ}\text{C}$)
	ローラー3 周速度 (m/分)	ローラー4 周速度 (m/分)	ローラー 周速度比	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	熱処理時間 (秒)			
実施例17	2.5	2.5	1.0	145	60	1.240	0.4	100
実施例18	5	4.25	0.85	145	32	0.854	0.2	102

(比較例7)

非接触加熱炉を 135°C に設定し、ローラー周速度比 (ローラー2周速度/ローラー1周速度) = 2.5 に設定して延伸した以外は比較例1と同様にしてファイバー径 $1000\mu\text{m}$ の芯-鞘から成る POF を得た。得られた POF の複屈折率および熱収縮率を表5に示す。

(実施例19～21)

図3に示す装置を用いて、その前段の延伸装置により比較例7と同様にして延伸された POF を、炉長 3 m の非接触加熱炉6およびローラー3とローラー4からなる熱処理装置により、処理温度、ローラー周速度比 (ローラー4周速度/ローラー3周速度) および熱処理時間をそれぞれ表5に示すとおりとして熱処理を行い、ファイバー径 $1000\mu\text{m}$ の芯-鞘から成る POF を得た。得られた POF の収縮応力発生温度、複屈折率の絶対値および熱収縮率を表5に示す。

表5から明らかなように、複屈折率の絶対値が 2.0×10^{-4} 以下であり、収縮率が小さく耐熱性に優れた POF を得ることができた。

(実施例22、23)

比較例7と同様に延伸して得られた POF を一旦ボビンに巻き取った後、図3に示す炉長 3 m の非接触加熱炉6およびローラー3とローラー4からなる熱処理装置を用いて、熱処理温度、ローラー周速度比 (ローラー4周速度/ローラー3周速度) および熱処理時間をそれぞれ表5に示すとおりとして熱処理を行い、ファイバー径 $1000\mu\text{m}$ の芯-鞘から成る POF を得た。得られた POF の収縮応力発生温度、複屈折率の絶対値および熱収縮率を表5に示す。

表5から明らかなように、複屈折率の絶対値が 2.0×10^{-4} 以下であり、収縮

率が小さく耐熱性に優れたP O Fを得ることができた。

表5

	熱処理条件					複屈折率の 絶対値 ($\times 10^{-4}$)	熱収縮率 (%)	収縮応力 発生温度 ($^{\circ}\text{C}$)
	ローラー3 周速度 (m/分)	ローラー4 周速度 (m/分)	ローラー 周速度比	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	熱処理時間 (秒)			
比較例7	—	—	—	—	—	4.952	1.4	—
実施例19	6.8	6.8	1.0	160	26	1.360	0.34	99
実施例20	6.8	6.46	0.95	160	27	1.256	0.26	99
実施例21	6.8	6.12	0.9	160	28	1.139	0.24	101
実施例22	16	14.4	0.9	170	12	1.864	0.622	93
実施例23	20	18	0.9	180	10	1.850	0.58	94

(比較例8)

非接触加熱炉5を135 $^{\circ}\text{C}$ に設定し、ローラー周速度比(ローラー2周速度/ローラー1周速度)=2.7に設定してP O Fを延伸した以外は比較例1と同様にしてファイバー径1000 μm の芯-鞘から成るP O Fを得た。得られたP O Fの熱収縮率を表6に示す。

(実施例24、25)

図3に示す装置を用いて、その前段の延伸装置により比較例8と同様にして延伸されたP O Fを一旦ボビンに巻き取った後、炉長3mの非接触加熱炉6およびローラー3とローラー4からなる熱処理装置により、熱処理温度、ローラー周速度比(ローラー4周速度/ローラー3周速度)および熱処理時間をそれぞれ表6に示すとおりとして熱処理を行った。得られたP O Fの熱収縮率を表6に示す。

表6

	熱処理条件					熱収縮率 (%)
	ローラー3 周速度 (m/分)	ローラー4 周速度 (m/分)	ローラー 周速度比	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	熱処理時間 (秒)	
比較例8	—	—	—	—	—	1.6
実施例24	3.4	3.06	0.9	115	56	0.5
実施例25	3.4	3.06	0.9	110	56	0.4

(実施例 26～28)

芯材、鞘材、保護層には実施例 17 と同じ重合体を用い、熔融紡糸法にて芯－鞘－保護層からなる未延伸 POF を作製した。

得られた未延伸 POF を、図 3 に示す製造装置 1 を用い、前段の非接触加熱炉 5 の温度を 135°C 、ローラーの周速度比（ローラー 2 周速度／ローラー 1 周速度）を 2.7 に設定して POF を延伸し、複屈折率の絶対値が 5.912×10^{-4} である POF を得た。この POF を図 3 の製造装置 1 の後段に示す熱処理装置の非接触加熱炉 6 に連続的に供給し、炉長 3 m の非接触加熱炉 6 を 130°C 、ローラーの周速度比（ローラー 4 周速度／ローラー 3 周速度）＝0.7、ローラー 3 周速度 3.5 m／分に設定して熱処理を行い、芯－鞘－保護層からなる POF を得た（実施例 26）。

また、図 3 に示す製造装置 1 を用い、その前段の延伸装置により実施例 26 と同じ条件で POF を延伸し、一旦ボビンに巻き取った。この POF を図 3 の製造装置 1 の後段に示す熱処理装置を用い、炉長 3 m の非接触加熱炉 6 を 125°C 、ローラーの周速度比（ローラー 4 周速度／ローラー 3 周速度）＝0.7、ローラー 3 周速度を 3.5 m／分に設定して熱処理を行い、芯－鞘－保護層からなる POF を得た（実施例 27）。

さらに、図 3 に示す製造装置 1 を用い、前段の非接触加熱炉 5 の温度を 140°C 、ローラーの周速度比を 3.3 にして加熱延伸した後ボビンに巻き取り、複屈折率の絶対値が 5.833×10^{-4} の POF を得た。得られた POF を図 3 の後段に示す熱処理装置の炉長 3 m の非接触加熱炉 6 の熱処理温度を 115°C 、ローラー周速度比（ローラー 4 周速度／ローラー 3 周速度）＝0.9、ローラー 3 周速度 3.5 m／分に設定して熱処理を行い、芯－鞘－保護層からなる POF を得た（実施例 28）。

これらの POF について、TMA 測定、複屈折率測定、熱収縮率測定を行い、また、ケーブル化装置を用いて、熔融したポリエチレンをこの POF の外周部に連続的に被覆して POF ケーブルを製造し、耐繰り返し屈曲回数を測定した。これらの結果を、表 7 に示す。これらの POF は、複屈折率の絶対値が 1.5×10^{-4} 以上であり、かつ収縮応力発生温度が $(T_g - 20)^{\circ}\text{C}$ 以上であるため、力学的特性及

び熱収縮特性に優れていた。

表7

	収縮応力発生温度 (°C)	複屈折率の絶対値	熱収縮率 (%)	耐繰り返し屈曲回数 (回)
実施例26	98	2.157×10^{-4}	0.46	12350
実施例27	100	1.880×10^{-4}	0.37	10240
実施例28	99	3.270×10^{-4}	0.47	18310

(実施例29、30)

芯材、鞘材、保護層には実施例17と同じ重合体を用い、溶融紡糸法にて芯-鞘-保護層からなる未延伸POFを作製した。

得られた未延伸POFを、図5に示す製造装置2を用い、前段の非接触加熱炉17の温度を140°C、ローラーの周速度比(ローラー15周速度/ローラー14周速度)を2.7に設定して加熱延伸し、複屈折率の絶対値が 4.36×10^{-4} であるPOFを得た。このPOFを図5の後段に示す熱処理装置に連続的に供給し、炉長2mの非接触加熱炉18を130°C、熱風の風速を7m/秒、ローラーの周速度比(ローラー16周速度/ローラー15周速度)=0.83、ローラー15の周速度を6.8m/分に設定して熱処理を行った点を除いて実施例17と同様にして芯-鞘-保護層からなるPOFを得た(実施例29)。

さらに、図5に示す前段の製造装置を用いて実施例29と同様に延伸して得られたPOFを一旦ボビンに巻き取った後、図5の後段に示す炉長2.5mの非接触加熱炉18とローラー15とローラー19とからなる熱処理装置を用いて、熱処理温度を115°C、熱風の風速を4m/秒、ローラー周速度比(ローラー16周速度/ローラー15周速度)=0.95、ローラー15の周速度を2.0m/分に設定して加熱延伸されたPOFの熱処理を行った点を除いて実施例17と同様にして、芯-鞘-保護層からなるPOFを得た(実施例30)。

これらのPOFについて、TMA測定、複屈折率測定、熱収縮率測定を行い、また、ケーブル化装置を用いて、溶融したナイロン12をこのPOFの外周部に連続的に2層被覆してPOFケーブルを製造し、耐繰り返し屈曲回数を測定した。これらの結果と熱処理時の張力を、表8に示す。これらのPOFは、芯部の複屈折率の

絶対値が 1.5×10^{-4} 以上であり、かつ収縮応力発生温度が $(T_g - 20)^\circ\text{C}$ 以上であるため、力学的特性及び熱収縮特性に優れていた。

表8

	張 力 (Pa)	収縮応力 発生温度 ($^\circ\text{C}$)	複屈折率の絶対値	熱収縮率 (%)	耐繰り返し屈曲回数 (回)
実施例29	1.47×10^6	99	2.03×10^{-4}	0.45	27150
実施例30	1.31×10^6	99	2.78×10^{-4}	0.41	49320

(比較例9)

芯材および鞘材としては、比較例1と同様のものを用いた。

これらの重合体を 230°C の複合紡糸ノズルに供給し、熔融紡糸法にて未延伸POFを作製した。得られた未延伸POFを、図6に示すローラー21、ローラー22および非接触加熱炉23からなる延伸装置を用いて延伸した。その際、非接触加熱炉の炉長を3mとし、熱風の風速を6m/秒とし、熱風の温度(熱処理温度)を 135°C に設定し、またローラー周速度比(ローラー22周速度/ローラー21周速度)を2.7に設定して延伸を行った。直径 $1000\mu\text{m}$ の芯-鞘からなるPOFが得られた。POFの芯材の T_g は、 112°C (DSC法、昇温速度: $10^\circ\text{C}/\text{分}$) であった。得られたPOFの熱収縮率を表9に示す。

(比較例10)

延伸時の熱風の風速を9m/秒とした以外は、比較例9と同様にして、直径 $1000\mu\text{m}$ の芯-鞘からなるPOFを得た。得られたPOFの熱収縮率を表9に示す。

(実施例31)

比較例9で得られたPOFを一旦ボビンに巻き取った後、図7に示す炉長2mの製造装置4を用いて熱処理を行った。その際、熱風の風速を6m/秒、ローラー26の周速度を3.4m/分とし、加熱炉温度とローラー周速度比(ローラー27周速度/ローラー26周速度)をそれぞれ表9のように設定して熱処理を行った。熱処理時の張力と、得られたPOFの熱収縮率、収縮応力発生温度、及び熱処理前後の複屈折率の絶対値を表9及び表10に示す。

(実施例 3 2)

比較例 1 0 で得られた P O F を一旦ボビンに巻き取った後、図 6 に示す炉長 3 m の製造装置 3 を用いて熱処理を行った。その際、熱風発生器の風速を 9 m/s、ローラー 2 1 の周速度を 3.4 m/分とし、加熱炉温度とローラー周速度比（ローラー 2 2 周速度/ローラー 2 1 周速度）を表 9 のように設定して熱処理を行った。熱処理時の張力と、得られた P O F の熱収縮率、収縮応力発生温度、及び熱処理前後の複屈折率の絶対値を表 9 及び表 1 0 に示す。

(比較例 1 1)

芯材には、連続塊状重合により得られたポリメタクリル酸メチルを用いた。鞘材には、2, 2, 2-トリフルオロメチルメタクリレート 51 質量部と 1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフルオロデシルメタクリレート 30 質量部とメチルメタクリレート 18 質量部とメタクリル酸 1 質量部との共重合体を用いた。保護層の材料としては、フッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン=80/20（モル%）の共重合体を用いた。

これらの重合体を 230℃の複合紡糸ノズルに供給し、溶融紡糸法にて未延伸 P O F を作製した。得られた未延伸 P O F を、図 6 に示すローラー 2 1、ローラー 2 2 および非接触加熱炉 2 3 からなる製造装置 3 を用いて延伸した。その際、非接触加熱炉の炉長を 2.5 m とし、熱風の風速を 6 m/秒とし、熱風の温度（熱処理温度）を 140℃に設定し、またローラー周速度比（ローラー 2 2 周速度/ローラー 2 1 周速度）を 2.7 に設定して延伸を行った。直径 1000 μ m の芯-鞘-保護層からなる P O F が得られた。P O F の芯材の T_g は、112℃（DSC 法、昇温速度：10℃/分）であった。得られた P O F の熱収縮率を表 9 に示す。

(実施例 3 3)

図 8 に示すように、全面に直径 0.5 mm の孔を有し、かつ楔型の P O F の通り道を施したステンレス製の多孔板 3 3 を、図 6 に示す炉長 2 m の製造装置 3 に図 9 に示すように配置した熱処理装置を作製した。図 8 及び図 9 における矢印は熱風の方

向を示す。また、図 8 (a) は、楔型の通り道に沿って P O F 2 4 が位置した状態の多孔板 3 3 の平面図であり、図 8 (b) は、図 8 (a) の P O F の長手方向に沿った断面図であり、図 8 (c) は、図 8 (a) の P O F の長手方向と垂直な方向

に沿った断面図である。この熱処理装置を用いて、一旦ボビンに巻き取られた比較例11のPOFを、熱風発生器の風速を6 m/秒、ローラー21の周速度を2 m/分とし、熱風温度とローラー周速度比（ローラー22周速度/ローラー21周速度）をそれぞれ表9のように設定して熱処理を行った。熱処理時の張力と、得られたPOFの熱収縮率、収縮応力発生温度、及び熱処理前後の複屈折率の絶対値を表9及び表10に示す。

表9

	熱処理条件		熱処理時の張力 (Pa)	熱収縮率 (%)
	温度(°C)	周速度比		
比較例9	—	—	—	2.2
比較例10	—	—	—	1.6
実施例31	115	0.9	0.43×10^6	0.4
実施例32	110	0.9	1.2×10^6	0.4
比較例11	—	—	—	1.3
実施例33	115	0.93	0.81×10^6	0.3

表10

	複屈折率の絶対値		収縮応力発生温度 (°C)
	熱処理前	熱処理後	
実施例31	5.88×10^{-4}	2.31×10^{-4}	99
実施例32	4.33×10^{-4}	2.45×10^{-4}	99
実施例33	4.35×10^{-4}	2.33×10^{-4}	101

請求の範囲

1. 熱機械測定により得られる収縮応力発生温度が[(芯材のガラス転移温度) - 35]°C以上であることを特徴とするプラスチック光ファイバ。
2. 芯材がメタクリル酸メチル単独重合体又はメタクリル酸メチル単位と他の単量体単位を有する共重合体からなる請求項1記載のプラスチック光ファイバ。
3. 芯材がメタクリル酸メチル単独重合体からなり、芯部の複屈折率の絶対値が 2.0×10^{-4} 以下であることを特徴とする請求項1記載のプラスチック光ファイバ。
4. 芯材がメタクリル酸メチル単独重合体からなり、芯部の複屈折率の絶対値が 1.5×10^{-4} 以上であり、かつ熱機械測定により得られる収縮応力発生温度が[(芯材のガラス転移温度) - 20]°C以上であることを特徴とするプラスチック光ファイバ。
5. 90°Cで65時間加熱したときの収縮率が2%以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のプラスチック光ファイバ。
6. 90°Cで65時間加熱したときの収縮率が0.5%以下である請求項4記載のプラスチック光ファイバ。
7. 請求項1～6のいずれか1項に記載のプラスチック光ファイバの外周部に被覆層が形成されてなるプラスチック光ファイバケーブル。
8. 芯-鞘構造を有し、鞘材がフッ素系メタクリレート単位またはフッ化ビニリデン単位を含む重合体からなる請求項1～6のいずれか1項に記載のプラスチック光ファイバの外周にフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体からなる保護層が形成され、その外周にナイロン12からなる被覆層が形成されているプラスチック光ファイバケーブル。
9. 請求項7又は8記載のプラスチック光ファイバケーブルの先端にプラグが配置されてなるプラグ付きプラスチック光ファイバケーブル。
10. 熔融紡糸によって得られた未延伸状態のプラスチック光ファイバを、加熱延伸した後、前後のローラーの周速度比(後ローラー周速度/前ローラー周速度)を0.5以上1.2以下とし、且つ、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、(T_{gc} -

5) $^{\circ}\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^{\circ}\text{C}$ [T_{gc} : 芯材のガラス転移温度、 x : 熱処理温度($^{\circ}\text{C}$)、 y : 熱処理時間(秒)]を満たす加熱条件で熱処理する工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法。

11. 芯材としてメタクリル酸メチル単独重合体又はメタクリル酸メチル単位と他の単量体単位を有する共重合体を用いる請求項10記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

12. プラスチック光ファイバの芯材がメタクリル酸メチル単独重合体からなり、前記の加熱延伸を芯部の複屈折率の絶対値が 3×10^{-4} 以上になるように行い、前記の熱処理を、前後のローラーの周速度比(後ローラー周速度/前ローラー周速度)を1以下とし、 $x \leq (T_{gc} + 20)^{\circ}\text{C}$ [T_{gc} : 芯材のガラス転移温度、 x : 熱処理温度($^{\circ}\text{C}$)]を満たす条件で行うことを特徴とする請求項10に記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

13. 前記加熱条件で、2回以上、熱処理する工程を有することを特徴とする請求項10、11又は12記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

14. 請求項10～13のいずれか1項に記載の方法で得られたプラスチック光ファイバを、 $[(\text{芯材のガラス転移温度}) + 8]^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で熱処理することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法。

15. 請求項10～14のいずれか1項に記載の方法で得られたプラスチック光ファイバであって、熱機械測定により得られる収縮応力発生温度が $[(\text{芯材のガラス転移温度}) - 35]^{\circ}\text{C}$ 以上であることを特徴とするプラスチック光ファイバ。

16. 芯材がメタクリル酸メチル単独重合体からなり、芯部の複屈折率の絶対値が 2.0×10^{-4} 以下であることを特徴とする請求項15記載のプラスチック光ファイバ。

17. 請求項10～14のいずれか1項に記載の方法で得られたプラスチック光ファイバであって、芯材がメタクリル酸メチル単独重合体からなり、芯部の複屈折率の絶対値が 1.5×10^{-4} 以上であり、かつ熱機械測定により得られる収縮応力発生温度が $[(\text{芯材のガラス転移温度}) - 20]^{\circ}\text{C}$ 以上であることを特徴とするプラスチック光ファイバ。

18. 90℃で65時間加熱したときの収縮率が2%以下である請求項15、16又は17記載のプラスチック光ファイバ。

19. 請求項15～18のいずれか1項に記載のプラスチック光ファイバの外周部に被覆層が形成されてなるプラスチック光ファイバケーブル。

20. 請求項19記載のプラスチック光ファイバケーブルの先端にプラグが配置されてなるプラグ付きプラスチック光ファイバケーブル。

21. 熔融紡糸によって得られた未延伸状態のプラスチック光ファイバを、加熱延伸した後、 $0.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下の張力を付与しながら、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を0.5以上1.2以下とし、且つ、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$ [T_{gc} : 芯材のガラス転移温度、 x : 熱処理温度($^\circ\text{C}$)、 y : 熱処理時間(秒)]を満たす加熱条件で熱処理する工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法。

22. 熔融紡糸によって得られるプラスチック光ファイバに $0.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下の張力を付与しながら、このプラスチック光ファイバを（芯材のガラス転移温度 -5°C 以上（芯材のガラス転移温度 $+80^\circ\text{C}$ ）以下の温度で熱処理する工程を有するプラスチック光ファイバの製造方法。

23. プラスチック光ファイバを加熱延伸する工程を有し、プラスチック光ファイバを加熱延伸した後に前記の熱処理を行う請求項22記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

24. プラスチック光ファイバの芯材に、メタクリル酸メチル単位を70質量%以上含有する重合体を用いる請求項21、22又は23記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

25. プラスチック光ファイバの芯材にメタクリル酸メチル単独重合体を用い、熱処理を（芯材のガラス転移温度 $+30^\circ\text{C}$ 以下で、芯部の複屈折率の絶対値が 1.5×10^{-4} 以上かつ熱機械測定により得られる収縮応力発生温度が[（芯材のガラス転移温度） -20°C 以上となるように行う請求項22又は23記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

26. 前記の熱処理を、プラスチック光ファイバを熱処理帯域に水平面に対

して実質的に垂直に導入して行う請求項 2 1 ~ 2 5 のいずれか 1 項に記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

2 7. 前記熱処理において、実質的に水平に配置した加熱炉を用いて、熱処理するプラスチック光ファイバを熱処理帯域内で非接触で走行させるために、加熱媒体により浮力を与えてプラスチック光ファイバを支持しながら熱処理することを特徴とする請求項 2 1 ~ 2 5 のいずれか 1 項に記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

2 8. 前記の熱処理を緩和処理でおこなう請求項 2 1 ~ 2 7 のいずれか 1 項に記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

2 9. 前記の熱処理が熱風熱処理である請求項 2 1 ~ 2 8 のいずれか 1 項に記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

3 0. 製造されるプラスチック光ファイバを 9 0 °C、6 5 時間加熱したときの収縮率が 0 . 5 % 以下となるように前記の熱処理を行う請求項 2 1 ~ 2 9 のいずれか 1 項に記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

3 1. 請求項 2 1 ~ 3 0 のいずれか 1 項に記載の方法でプラスチック光ファイバを得る工程と、得られた光ファイバの外周部に被覆層を形成する工程を有するプラスチック光ファイバケーブルの製造方法。

3 2. 請求項 3 1 記載の方法でプラスチック光ファイバケーブルを得る工程と、得られた光ファイバケーブルの先端にプラグを配置する工程を有するプラグ付きプラスチック光ファイバケーブルの製造方法。

FIG. 1

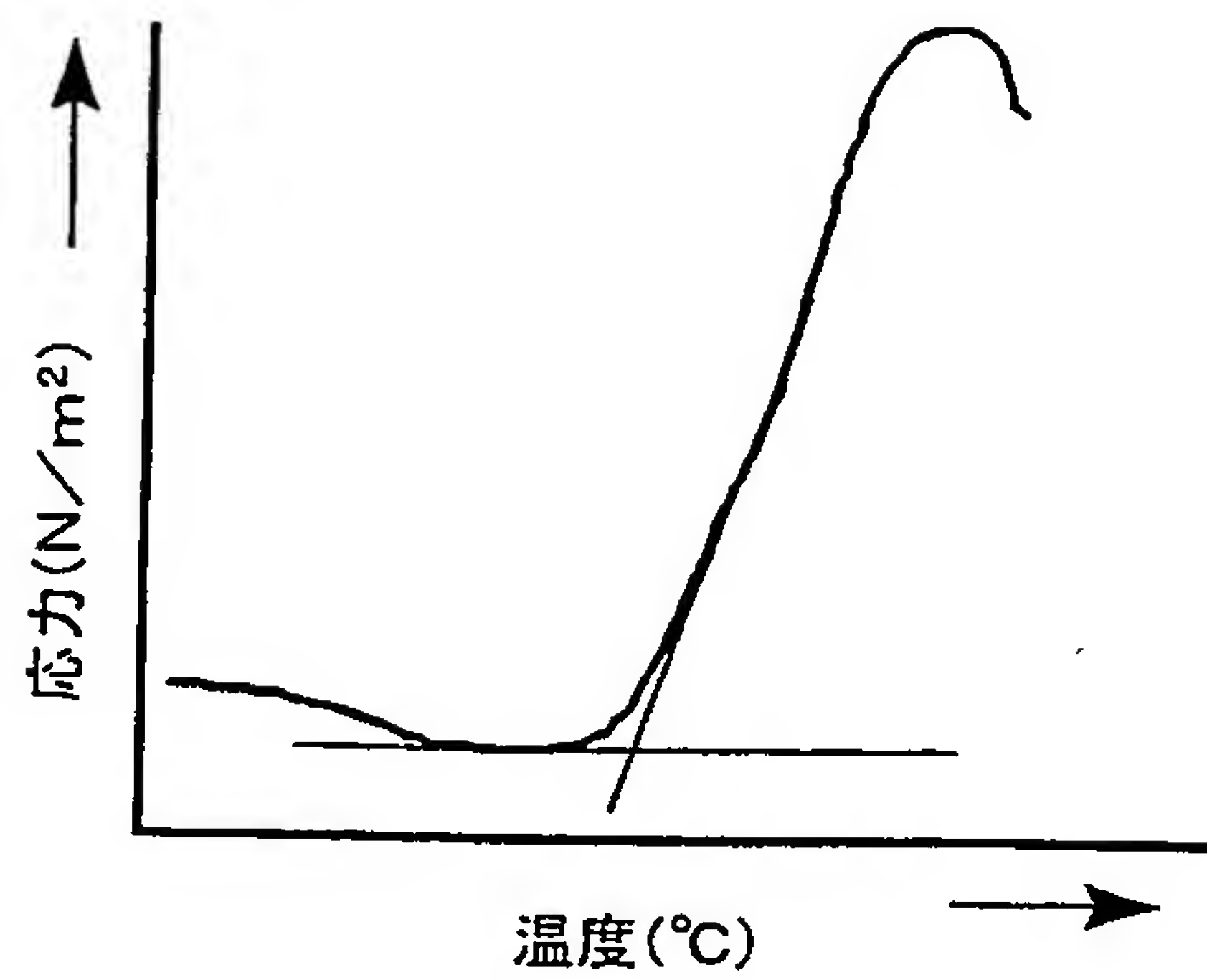


FIG. 2

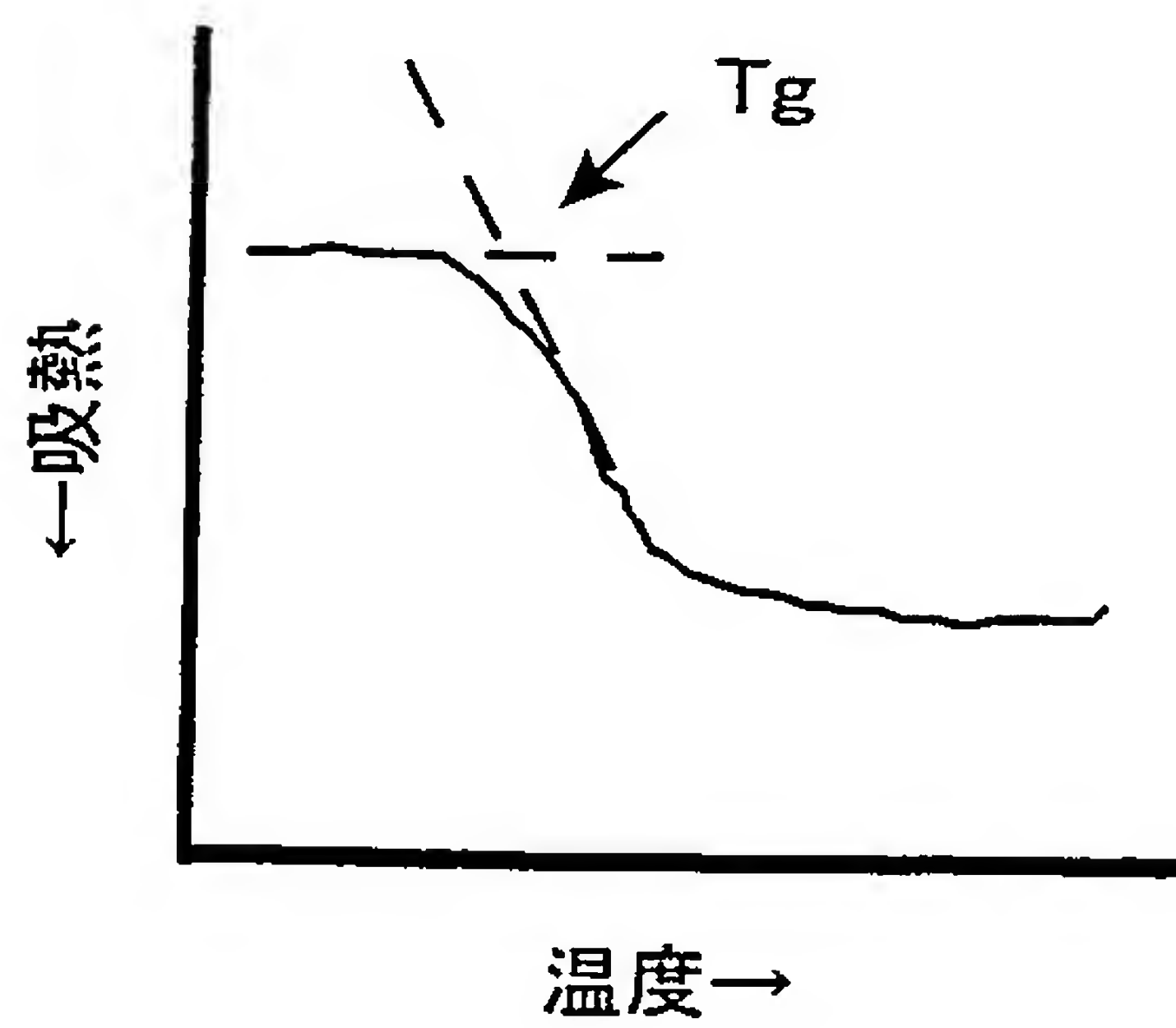


FIG. 3

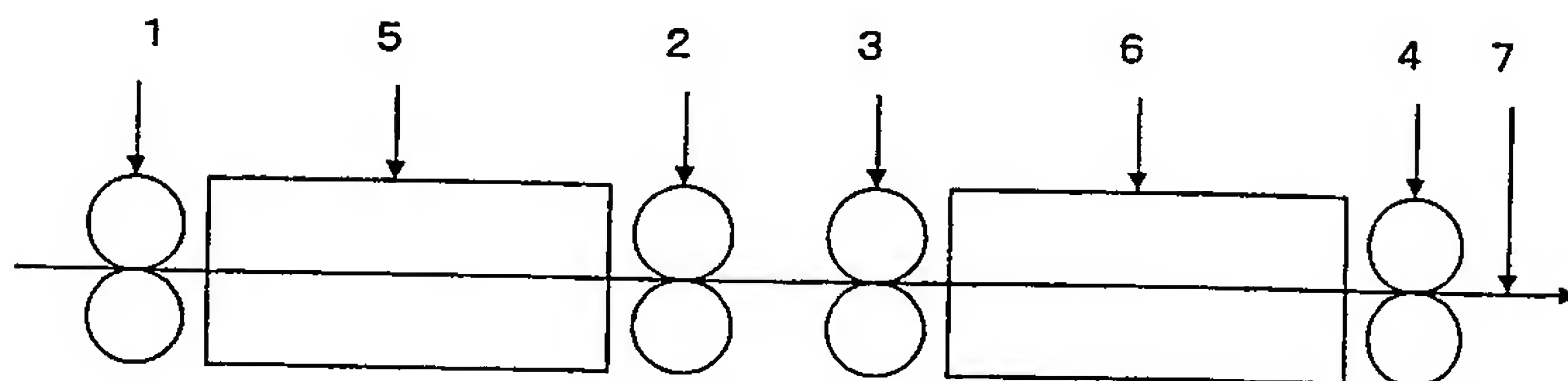


FIG. 4

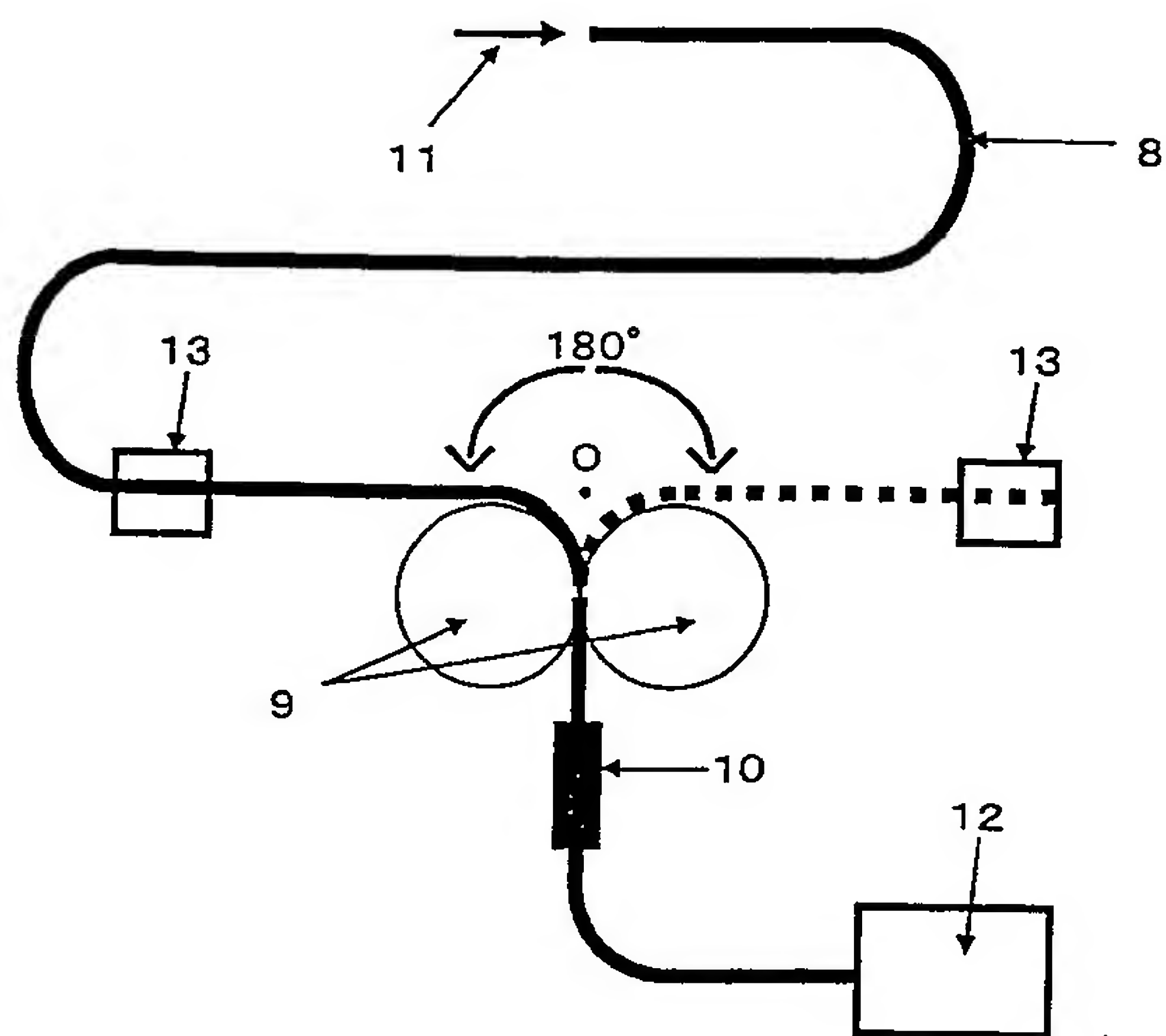


FIG. 5

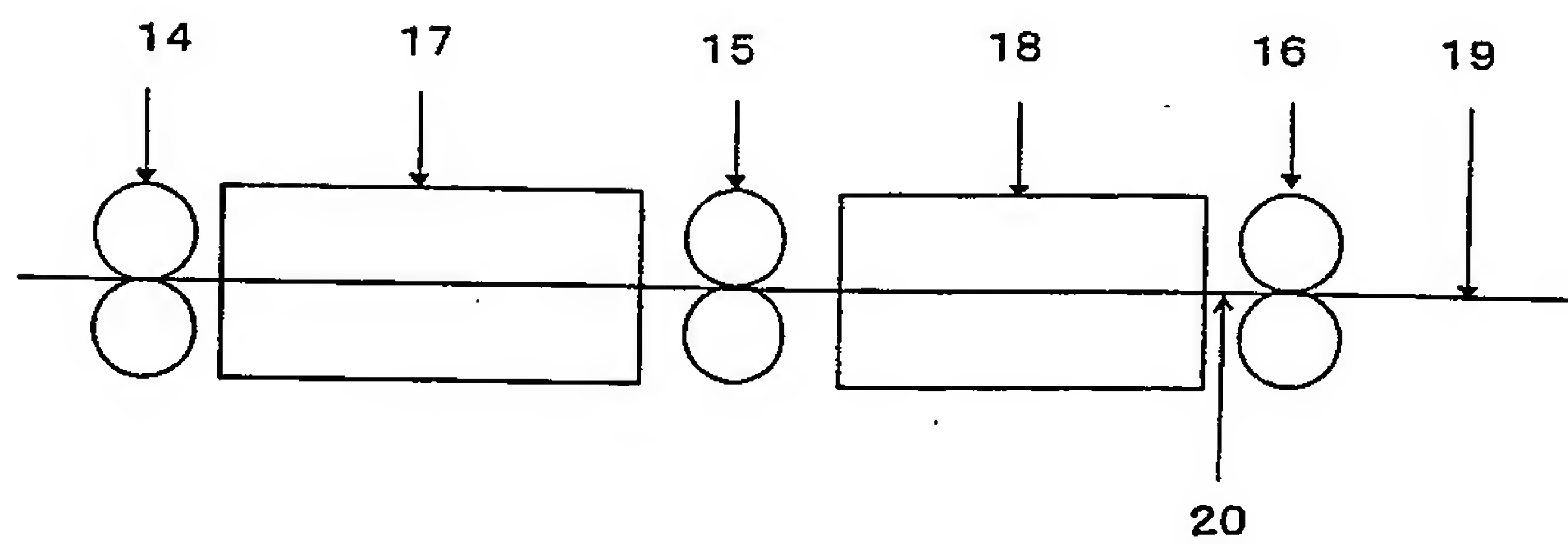


FIG. 6

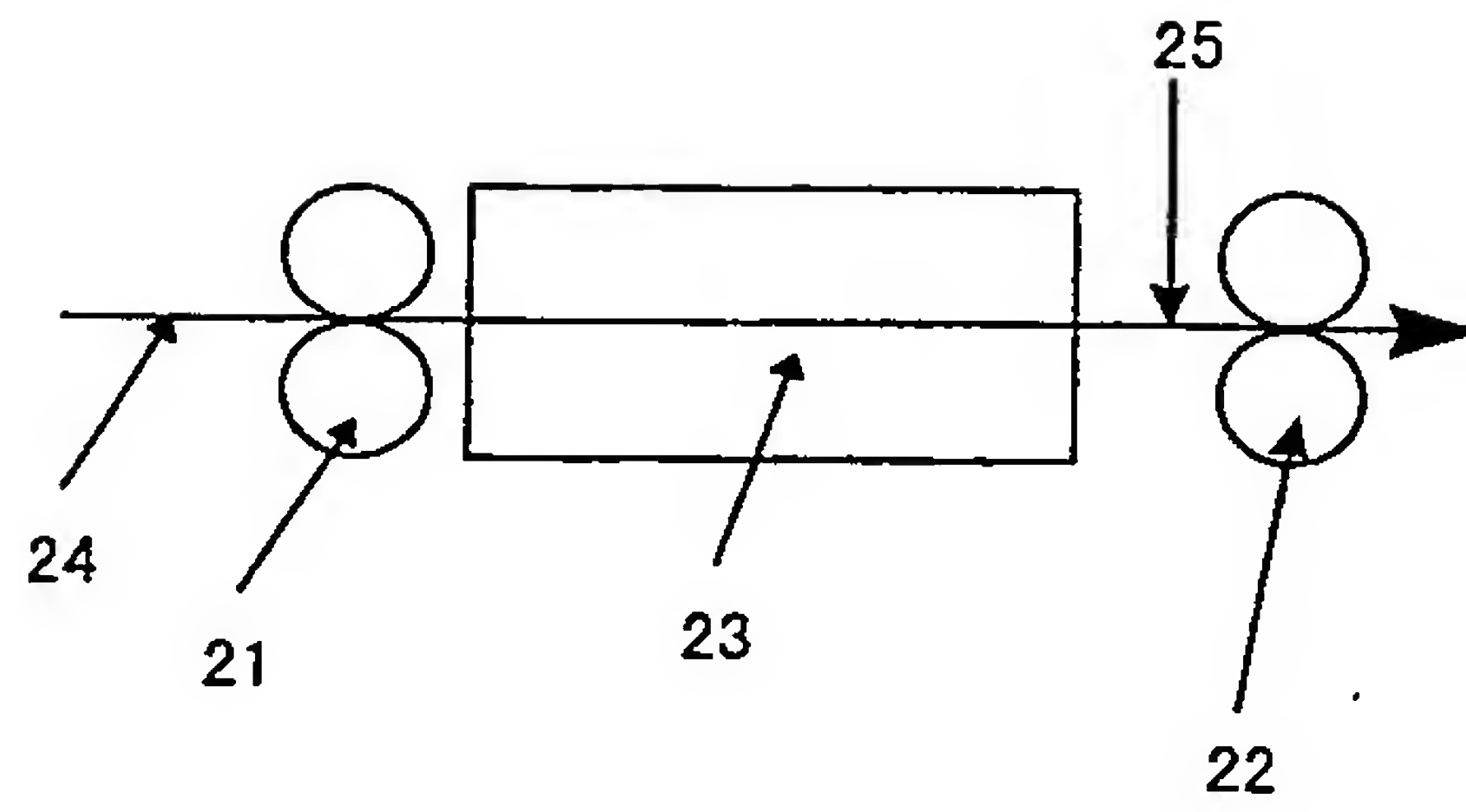


FIG. 7

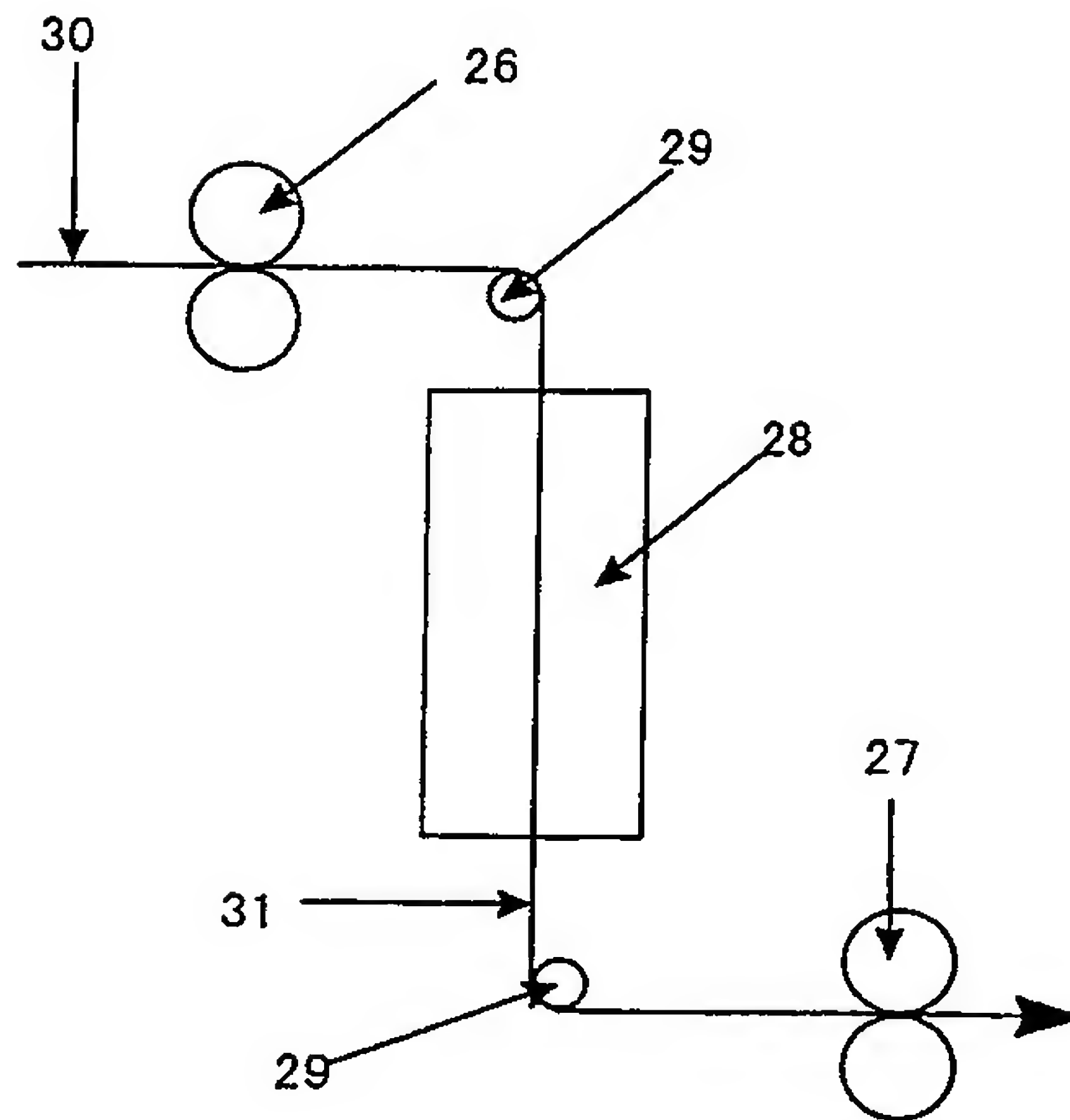


FIG. 8

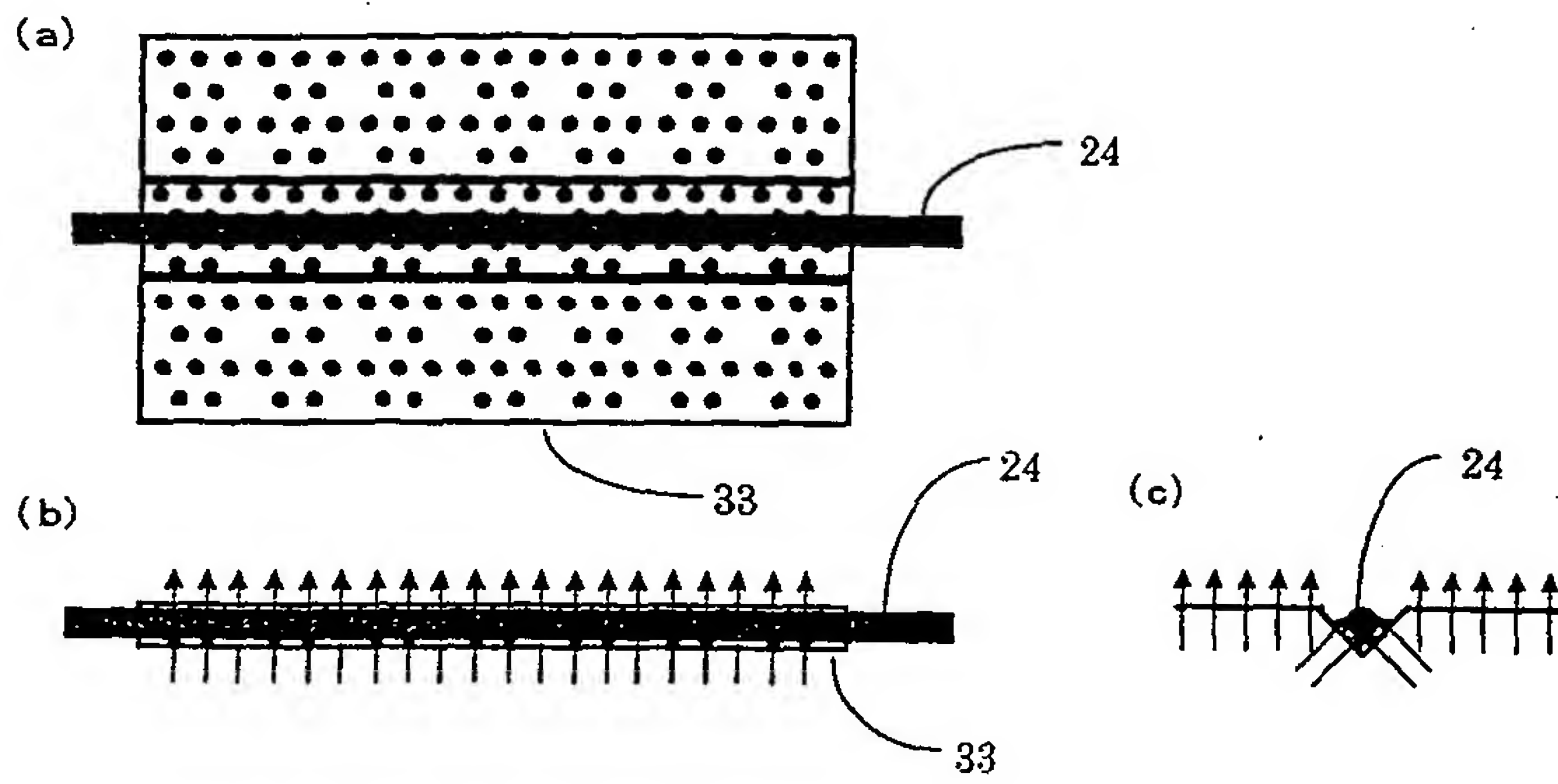
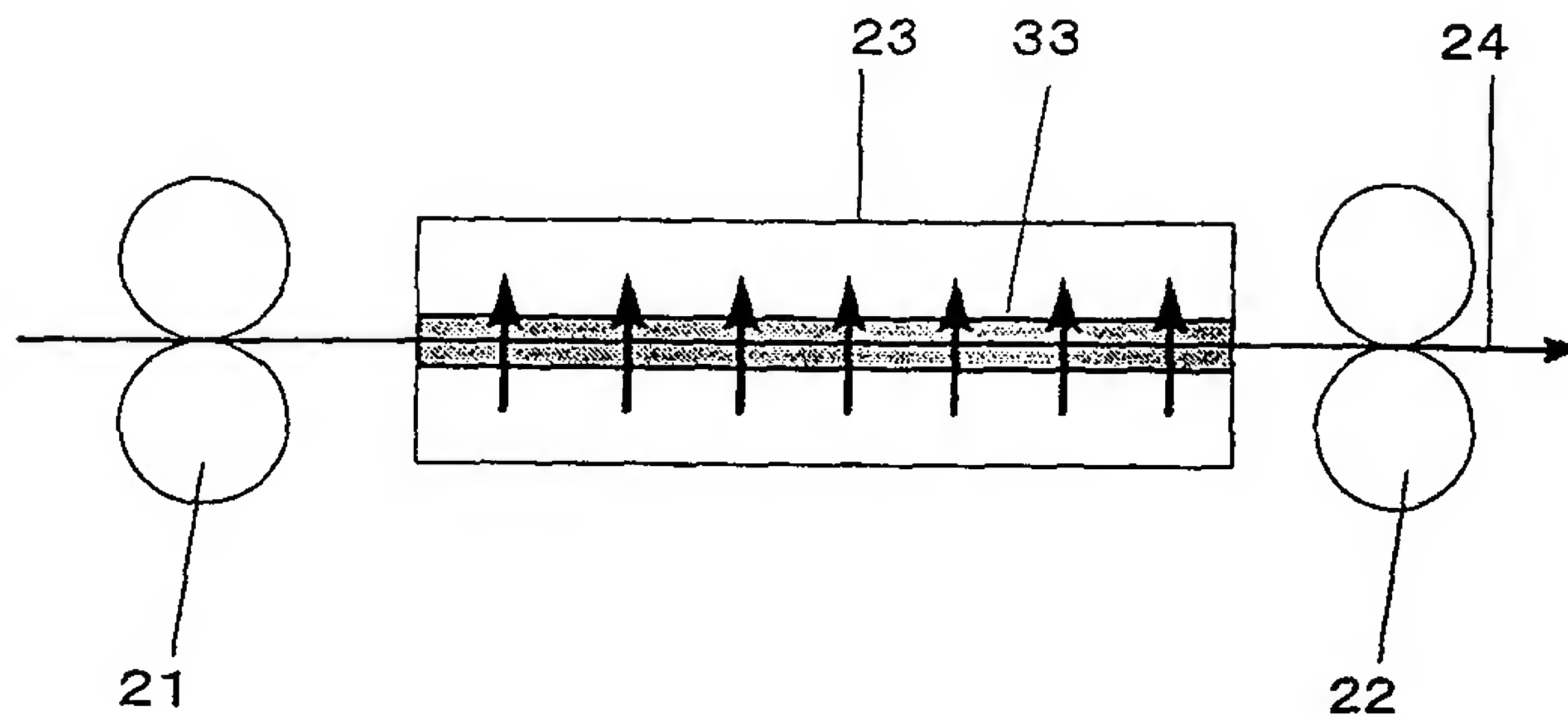


FIG. 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G02B 6/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G02B 6/00-6/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 5-11128, A (Toray Industries, Inc.), 19 January, 1993 (19.01.93) (Family: none)	1-11, 15-20
Y	CD-ROM of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No.99431/1991 (Laid-open No.41737/1993) (Toray Industries, Inc.), 08 June, 1993 (08.06.93), page 7, lines 2 to 19 (Family: none)	1-11, 15-20
Y	JP, 63-303304, A (Toray Industries, Inc.), 09 December, 1988 (09.12.88), especially, Table 1 (Family: none)	1-11, 15-20
Y	WO, 99/44083, A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 September, 1999 (02.09.99) (Family: none)	7, 9, 19-20
Y	JP, 7-77642, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 20 March, 1995 (20.03.95) (Family: none)	8, 19
A	JP, 2-116807, A (Toray Industries, Inc.), 01 May, 1990 (01.05.90) (Family: none)	1-32

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
06 December, 2000 (06.12.00)

Date of mailing of the international search report
19 December, 2000 (19.12.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06093

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2-68503, A (Toray Industries, Inc.), 08 March, 1990 (08.03.90) (Family: none)	1-32
A	JP, 62-131206, A (Toray Industries, Inc.), 13 June, 1987 (13.06.87) (Family: none)	1-32
P,X	JP, 2000-147272, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00) (Family: none)	1-32

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B 6/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B 6/00-6/54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 5-11128, A (東レ株式会社), 19. 1月. 1993 (19. 01. 93) (ファミリーなし)	1-11, 1 5-20
Y	日本国実用新案登録出願3-99431号 (日本国実用新案登録出願公開5-41737号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を記録したCD-ROM (東レ株式会社), 8. 6月. 1993 (08. 06. 93), 第7頁, 第2行-第19行 (ファミリーなし)	1-11, 1 5-20
Y	JP, 63-303304, A (東レ株式会社), 9. 12月. 1	1-11, 1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 12. 00

国際調査報告の発送日

19. 12. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福田 聡



2K

9514

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	988 (09. 12. 88) , 特に第1表 (ファミリーなし)	5-20
Y	WO, 99/44083, A1 (三菱レイヨン株式会社) , 2. 9 月. 1999 (02. 09. 99) (ファミリーなし)	7, 9, 19 -20
Y	JP, 7-77642, A (旭化成株式会社) , 20. 3月. 19 95 (20. 03. 95) (ファミリーなし)	8, 19
A	JP, 2-116807, A (東レ株式会社) , 1. 5月. 199 0 (01. 05. 90) (ファミリーなし)	1-32
A	JP, 2-68503, A (東レ株式会社) , 8. 3月. 1990 (08. 03. 90) (ファミリーなし)	1-32
A	JP, 62-131206, A (東レ株式会社) , 13. 6月. 1 987 (13. 06. 87) (ファミリーなし)	1-32
P, X	JP, 2000-147272, A (三菱レイヨン株式会社) , 2 6. 5月. 2000 (26. 05. 00) (ファミリーなし)	1-32